АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXV

5
ВЫПУСК

МАЙ
1951

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА*

О. К. Кудра и П. П. Туров

При определении напряжений разложения ацетоновых растворов олей кадмия [1], при видоизмененной методике снятия *I—V* кривых, нами ыло установлено наличие двух катодных потенциалов. Первый из них изший) соответствовал выделению плотного металла, второй (верхний) вечал появлению черного рыхлого катодного осадка.

Интересно, что при известном постоянстве первого потенциала величина второго разведением растет особенно резко в области разбавленных растворов. Явление, алогичное тому, которое наблюдалось при исследовании таким же методом водных створов [2]. Природа этой тенденции к росту пока не вполне ясна. Нет полной ности также и в отношении причин, обусловливающих неодинаковые значения орых потенциалов в растворах разных солей одного и того же металла. В то же время яснение взаимного расположения обоих потенциалов необычайно важно не только теоретическом, но и в практическом отношении в связи с большим интересом, проявляемым в последнее время к электрохимическому получению металлических порошов. Отсутствие достаточного числа теоретических работ в этой области особенно эзко сказалось в период, когда появилась прямая необходимость в разработке метов получения катодных рыхлых осадков [3].

Наряду с этим выявление положения обоих потенциалов важно и для электроделения плотных слоев металла, что особенно наглядно может быть иллюстрировано данными, полученными при исследовании растворов солей кадмия [4]. Сопоавление значений потенциалов разложения в растворах двух солей — сульфата нитрата — показывает, что, в то время как в сульфате потенциалы, отвечающие лотным и рыхлым осадкам, находятся на значительном расстоянии друг от друга, нитрате они необычайно сближены. Близость обоих потенциалов у нитрата кадмия бъясняет, почему в растворе этой соли не получаются хорошие плотные осадки, выделяются преимущественно осадки черные и рыхлые.

Из этих данных явствует, что если бы мы имели соответствующие диаграммы начений обоих потенциалов в зависимости от концентрации для целого ряда систем, о мы заранее могли бы предугадать, в каких условиях можно выделять тот или иной ид катодных осадков. Еще более важным было бы знание причин, способствующих ближению или удалению обоих потенциалов. Все это свидетельствует о необходиюсти расширения исследований в этой области на большее число объектов.

В связи с этим представлялось целесообразным изучить потенциалы азложения ацетоновых растворов солей кобальта. Склонность кобальта к образованию большого количества комплексных соединений нам казалась особенно заманчивой в связи с высказанной ранее гипотезой, связывающей появление рыхлых катодных осадков с разрядом комплексных катионов [2,6].

В настоящем исследовании объектами являлись хлористый и бромистый кобальт. Обе соли после тщательной очистки обезвоживались и сушились в токе сухих соответствующих галоидоводородных соединений (HCl, HBr). Ацетон готовился, как и в предыдущей работе [1]. Измерения производились методом, также изложенным в предыдущей работе [1].

Растворы хлористого кобальта исследовались в пределах концентраций от 8 до 0,1% весовых. Характер *I—V* кривых для 4%-ного раствора приведен на рис. 1.

---

* Примечание при корректуре. В настоящей статье вторые потенциалы трактуются с точки зрения гипотезы разряда комплексных ионов, выдвинутой и развиваемой О. К. Кудра. Однако имеются и другие толкования их (см. П. П. Туров [8,9]).

Кривая *I* получена при размере катода 111 мм^2. Кривой *III* соответствует катод в 10,5 мм^2, а кривой *IV* отвечает катод в 2,4 мм^2. Размер анода во всех случаях одинаков и равнялся 682 мм^2. Из рис. 1 видно, что при таком методе измерения по мере уменьшения размера катода происходит скачкообразный переход от напряжения разложения в 1,65 V, соответствующего выделению на катоде плотного гладкого слоя кобальта, к напряжению в 2,75—2,80 V, при котором катод покрывается рыхлым черным осадком. Подобные результаты получены и при других исследованных концентрациях. Полученные значения потенциалов разложения для ацетоновых растворов хлористого кобальта приведены в табл. 1.

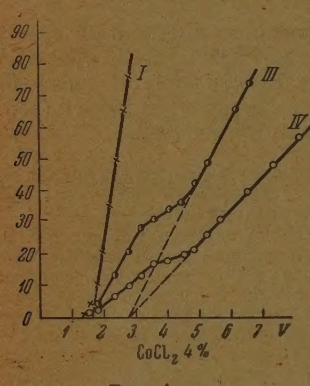


Рис. 1

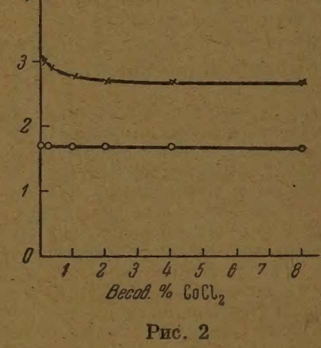


Рис. 2

Таблица 1

Концентрация $CoCl_2$ в весовых %	Значения потенциалов разложения при поверхности катодов (в мм^2)			
	111	27,3	10,5	2,4
8	1,60	2,60	2,60	2,70
4	1,65	—	2,75	2,80
2	1,70	2,70	2,70	2,80
1	1,70	2,75	2,80	2,90
0,25	1,70	2,80	2,90	3,00
0,10	1,70	3,00	3,00	—

Как видно из табл. 1, в растворах хлористого кобальта, так же как и в растворах других исследованных нами солей в ацетоне [1], наблюдается тенденция к росту второго потенциала при разбавлении раствора. Такая тенденция была обнаружена нами ранее и при исследовании водных растворов [2]. Картина получается особенно наглядной при графическом изображении зависимости значений потенциалов разложения от концентрации, как это представлено на рис. 2.

Нижняя линия на рис. 2 относится к первым потенциалам разложения, при которых выделяется на катоде плотный осадок кобальта. Эти потенциалы, как показывает рисунок, почти не изменяются с концентрацией. Верхняя линия показывает изменение с концентрацией вторых потенциалов разложения, соответствующих образованию рыхлых катодных осадков кобальта. Полученные данные вполне аналогичны результатам измерений в ацетоновых растворах иодистого и бромистого кадмия [1], так же как и описанным в прежних работах результатам исследования в водных рас-

рах. [2], Повидимому, и причины, обусловливающие появление вторых тенциалов, во всех приведенных случаях одни и те же.

В ацетоновых растворах бромистого кобальта наблюдается такой же ачкообразный переход от первого ко второму потенциалу при постепенм уменьшении размера катодов. Рис. 3 иллюстрирует характер *I—V* ивых, полученных в 4%-ном растворе бромистого кобальта.

Первая кривая соответствует наибольшему катоду (111 мм²), вторая ретья — меньшим (27,3 и 10,5 мм²). Значения потенциалов разложения етоновых растворов бромистого кобальта приведены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация $CoBr_2$ в весовых %	Значения потенциалов разложения при поверхности катодов (в мм²)			
	111	27,3	10,5	2,4
8	1,40	2,60	2,60	2,60
4	1,48	2,70	2,70	2,75
2	1,50	2,70	2,75	2,80
1	1,50	2,90	2,90	3,00
0,5	1,60	2,35	2,40	2,40
0,2	1,60	2,35	2,35	—
0,1	1,60	2,40	2,50	—
0,05	1,70	2,40	2,50	—

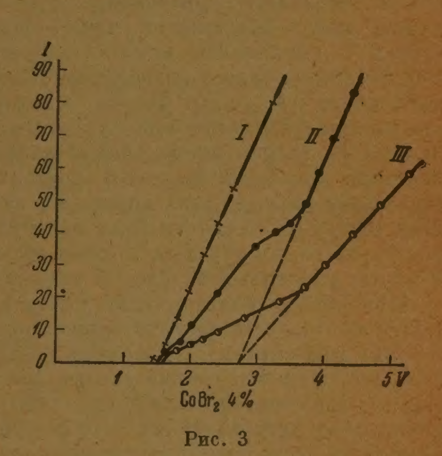


Рис. 3

Данные табл. 2 свидетельствуют о значительном различии в электроимическом поведении ацетоновых растворов бромистого кобальта в сравнии с поведением других исследованных нами электролитов. В подавющем большинстве изученных нами при помощи данной методики слуев вторые потенциалы возрастали с разбавлением растворов. В некотоых отдельных системах наблюдалось постоянство этих потенциалов, падение их с разведением обнаружено здесь впервые.

В настоящих измерениях обнаруживается резкое падение второго понциала с разведением в пределах концентраций от 1 до 0.5%, после чего и дальнейшем разбавлении потенциал сохраняет некоторое постоянство. акое изменение второго потенциала, соответствующего образованию ыхлых черных осадков, может быть удовлетворительно согласовано выдвинутой нами гипотезой, связывающей появление черни с разрядом мплексных катионов, но никак не увязывается с прежними теориями.

В самом деле, с одной стороны, появление черных рыхлых осадков язывалось с одновременным выделением водорода, действующего азрыхляющим образом на выделяемый металл; с другой стороны, это тавилось в зависимость от соотношения скоростей возникновения ценов кристаллизации и роста кристаллов: чем больше плотность тока меньше концентрация электролита у катода, тем меньше имеют ремени быстро появляющиеся зародыши к спокойному росту кристалов и тем более благоприятные условия создаются к возникновению ыхлых осадков [5]. При втором объяснении следовало бы ожидать потепенного перехода от плотных к рыхлым осадкам по мере обеднения аствора у катода, а не скачкообразного, как найдено нами. Кроме того, ри электролизе комплексных цианистых растворов, в которых концентация выделяемых катионов ничтожно мала, должны были бы осаждаться сключительно порошкообразные черные осадки, тогда как, наоборот, менно из цианистых ванн черные осадки не получаются даже при очень ысоких плотностях тока, когда, наряду с металлом, обильно выделяется

водород. Последнее обстоятельство говорит также не в пользу разрыхляю щего действия водорода. Не в пользу разрыхляющего действия говоря и результаты настоящих исследований, в которых как рыхлые осадки, та и новые потенциалы, им соответствующие, получаются в условиях, исклю чающих наличие водорода.

Наконец, появление черни связывается, согласно гипотезе, развиваемо одним из нас [6], с разрядом сложных катионов типа AK^{+}_{2} или в боле общем случае $[A_{n-1}K_{n}]^{+}$. Одновременно выделение сложных комплексо наряду с атомами металла приводит к неоднородности структуры обусловливающей образование рыхлых осадков. Разряд нового вид ионов, после достижения предельного тока для простых ионов (K^{+}) связан с появлением нового (второго) потенциала разложения. Рос второго потенциала с разведением связан с резким падением концентра ции ионов $[A_{n-1}K_{n}]^{+}$. Но в некоторых случаях возможно образова ние комплексных катионов с участием растворителя. При этом и в разбав ленных растворах концентрация таких катионов может быть достаточн высокой. Это будет вызывать постоянство второго потенциала, соответ ствующего разряду этих ионов, и в зависимости от природы выделяемого иона может наблюдаться даже падение второго потенциала с разведением раствора. Таким образом, с точки зрения нашей гипотезы, характер зави симости, указанный на рис. 4, вполне возможен.

При обезвоживании солей $CoCl_2$ и $CoBr_2$ в токах газообразных HCl и HBr последние в незначительных количествах адсорбировались солями, поэтому при снятии *I—V* кривых растворов этих солей с применением не зашунтированного гальванометра (цена деления $0{,}37 \cdot 10^{-6}$A) на кривых еще до выделения металла появлялась еле заметная волна, обусловленная, повидимому, разрядом H^{+}. Чтобы проверить, что это действительно так, нами были исследованы растворы солей $CoCl_2$ и $CoBr_2$ с небольшими добавками ацетоновых растворов соответствующих галоидоводородных соединений. Результаты полностью подтвердили наши ожидания. Во всех случаях были получены три волны на *I—V* кривых соответственно трем электрохимическим катодным процессам: 1) разряд H^{+}, 2) образование плотного осадка металла и 3) образование черни (рис. 4).

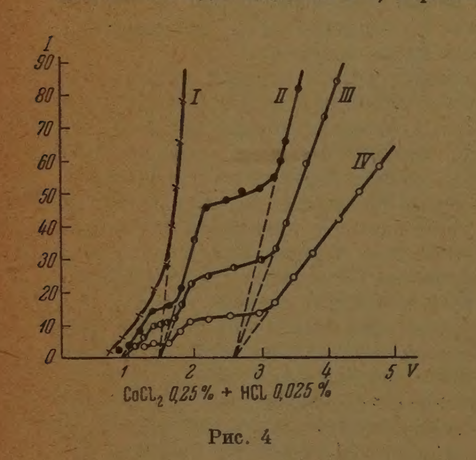


Рис. 4

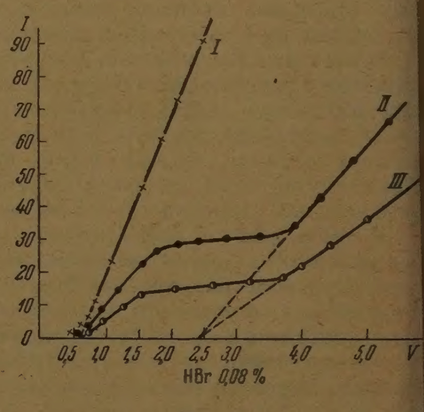


Рис. 5

Интересно отметить, что при значительных добавках галоидоводородных соединений даже при высоких плотностях тока предельный ток водородной волны нам получить не удавалось. При этом все время на катоде было заметно обильное выделение водорода.

В связи с этим представлялось интересным внимательно проследить ход *I—V* кривых в чистых ацетоновых растворах галоидоводородных со-

динений при отсутствии солей металлов. С этой целью были приготовлены астворы газообразных тщательно просушенных HCl и HBr в ацетоне. оглощение газов протекало при этом с большой жадностью при значиельном выделении тепла. Концентрации полученных растворов устанавивались титрованием их едким кали в присутствии фенолфталеина.

Наблюдения, сделанные нами относительно сравнительной трудности остижения предельного тока для водородной волны в присутствии галоднных солей кобальта, подтвердились и в опытах с чистыми концентрированными растворами HCl и HBr без фона. В сравнительно разведенных астворах обоих соединений было установлено, как и в растворах солей, аличие двух потенциалов разложения. На рис. 5 представлены результаты, полученные в 0,08%-ном растворе HBr.

Первый потенциал на рис. 5, соответствующий кривой *I*, равен 0,65 V получен при размере катода в 111 мм². Второй потенциал, отвечающий ривым *II* и *III*, получен при размерах катодов 27,3 и 10,5 мм² и равен ,25 V. Вообще же вторые потенциалы для растворов HCl и HBr колеблются в пределах 2,20—2,50 V и сравнительно мало меняются с разведеием. Результаты измерений потенциалов разложения ацетоновых растворов HBr приведены в табл. 3.

Таблица 3

Концентрация HBr в весовых %	Значения потенциалов разложения при поверхности катодов (в мм²)			
	111	27,3	10,5	2,4
0,4	0,65	2,25	2,25	—
0,2	0,65	2,25	2,25	2,30
0,08	0,65	2,20	2,25	2,30
0,04	0,65	2,35	2,45	2,45

Из приведенных экспериментальных данных видно, что в ацетоновых растворах, как и в водных, во всех исследованных нами случаях имеют место два катодных потенциала разряда ионов. Первый потенциал в случае электролиза растворов солей, как правило, сопровождается образованием плотного осадка, второй — рыхлого черного. Однако образование черни на катоде, т. е. изменение структуры катодного осадка, не является первопричиной возникновения перегиба на *I*—*V* кривой, а, скорее, следствием его или, вернее, следствием нового электрохимического процесса, соответствующего этому перегибу. Этот вывод подтверждается наличием двух катодных потенциалов разряда не только в растворах солей, но и в растворах HCl и HBr, т. е. в условиях полного отсутствия какого бы то ни было катодного осадка. Повидимому, возникновение второго катодного потенциала в области высоких плотностей тока представляет общее явление и может быть распространено на все электролиты.

Появление вторых потенциалов в ацетоновых растворах HCl и HBr является особенно интересным в теоретическом отношении, так как способствует выяснению природы этих потенциалов. Наличие их в водных растворах солей приписывалось ранее исключительно разряду водородных ионов, причем в качестве факта, подтверждающего такое объяснение, указывалось на недостижимость предельного тока на второй волне *I*—*V* кривой, что свидетельствует о неисчерпаемости резервуара, поставляющего восстанавливающееся вещество. Таким резервуаром мыслилась только вода (растворитель), а продуктом восстановления — водород (7).

В приведенных нами в настоящей работе данных предельный ток для второй волны в ацетоновых растворах HCl и HBr также отличался не

достижимостью, т. е. эта недостижимость обнаружена и в условиях пол ного отсутствия такого поставщика водородных ионов, как вода. Правда возможность восстановления ацетона в условиях наших опытов остаетс пока открытой.

Выводы

1. Сняты кривые напряжение — сила тока ацетоновых растворо $CoCl_2$, $CoBr_2$, HCl, HBr, а также смесей $CoCl_2$ + HCl и $CoBr_2$ + HB при различных катодных плотностях тока.

2. В растворах индивидуальных препаратов при высоких плотностя тока обнаружено по два катодных потенциала разряда, причем в растворах $CoCl_2$ и $CoBr_2$ первые более низкие потенциалы соответствовали выделению плотного гладкого осадка металла, вторые более высокие — черни, выделение газообразных продуктов при этом не наблюдалось. В растворах смесей обнаружено по три катодных потенциала соответственно выделению газообразного водорода, плотного осадка металла и черни.

3. Зависимость вторых потенциалов от разведения различна: в растворах $CoCl_2$ наблюдается заметный рост с разведением; в растворах HCl и HBr он мало меняется; наконец, в растворах $CoBr_2$ заметно падает.

4. Полученные экспериментальные данные находятся в согласии с ранее высказанной гипотезой о наличии в растворах наряду с простыми еще и сложных ионов.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
4.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Кудра, П. П. Туров, Журн. физ. химии, 25, 391, 1951.
2. О. К. Кудра, Зап. Ін-ту хім. АН УССР, 2, 127, 1938; Журн. физ. хим., 12, 148, 1938.
3. О. А. Есин и Л. Г. Левиан, Труды Уральского индустриального ин-та, Сб. 24, 28, 1947; А. И. Левин, там же стр. 125.
4. О. К. Кудра, Е. Б. Гитман, Журн. прикл. хим., 20, 605, 1947; Зап. Ін-ту хім., 2, 214, 1947.
5. Kremann-Müller, Elektrolyse und Polarisation, Leipzig, II, 159—160, 1931.
6. О. К. Кудра, Журн. физ. хим., 9, 286, 1937; Зап. Ін-ту хім., 1, 49, 1937.
7. D. Ilkovič, Collect. of Czechosl. Chem. Comm., 11, 480, 1932.
8. П. П. Туров, Диссертация, Библиотека ИОНХ Акад. Наук УССР, 1949.
9. П. П. Туров и Е. М. Скобец, Журн. Физ. хим., 24, 694, 1950.

ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА И РТУТИ*

О. К. Кудра и П. П. Туров

Трудности получения тока насыщения для процессов, соответствующих вторым величинам потенциалов разложения, встреченные нами при изучении потенциалов разложения ацетоновых растворов солей кадмия, кобальта и галоидоводородных соединений [1], так же как и при значительном числе исследований растворов водных [2], создают впечатление недостижимости предельного тока для этих процессов вообще. Это, в свою очередь, может свидетельствовать о неистощимости того объекта, восстановление которого обусловливало второй подъем на $I - V$ кривых. Такой вывод являлся вполне естественным и напрашивался еще при изучении вторых потенциалов, возникающих на полярограммах различных водных растворов, в связи с чем Ильковичем была высказана мысль, что резервуаром, поставляющим электровосстанавливающее вещество, может быть только растворитель — вода, а восстанавливающимся веществом — ионы водорода [3].

Такая трактовка вопроса встретилась, однако, с затруднениями уже при исследовании водных растворов кислот, при которых также найдены два катодных потенциала [4], и оказалась неприменимой для объяснения вторых потенциалов, обнаруженных в ацетоновых растворах [1].

Тем не менее тот факт, что до сих пор не удалось пока достичь предельного тока для второй волны, может приводить исследователей к мысли о непосредственном участии растворителя в формировании этой волны. При этом можно было бы, например, предположить взаимодействие молекул растворителя с электронами с образованием особых малоустойчивых анионов, появление же черных рыхлых катодных осадков приписать вторичному процессу взаимодействия этих анионов с катионами, с дальнейшей нейтрализацией последних и выделением на катоде в виде черни. Эта схема кажется тем более заманчивой, что ею сравнительно легко объяснимо появление окислов в черных катодных осадках, установленное ранее рентгенографическим путем [5].

Согласно этой схеме нейтрализация катионов может происходить на некотором расстоянии от катода, в связи с чем появившиеся нейтральные атомы должны совершить некоторый путь до отложения их на катоде и при этом могут, конечно, частично подвергаться процессу окисления при наличии на пути окислительных агентов. Этим одновременно объясняются и те закономерности в количественном содержании окислов в черных катодных осадках, которые были установлены прежним исследованием [5].

Принятие такой схемы поставило бы, однако, вопрос об окончательной недостижимости предельного тока для второй волны, потому что как поток электронов, так и количество молекул растворителя в прикатодном слое можно считать практически неисчерпаемыми. В связи с этим представляло особый интерес произвести поисковые опыты снятия $I - V$

---

* Примечание при корректуре. В настоящей статье вторые потенциалы трактуются с точки зрения гипотезы разряда комплексных ионов, выдвинутой и развиваемой О. К. Кудра. Однако имеются и другие толкования их (см. П. П. Туров [6,7]).

кривых и испытанием большего числа объектов с целью выявления наличия тока насыщения хотя бы в одном случае.

В настоящей работе мы приводим данные, полученные нами при исследовании ацетоновых растворов хлорного железа и галоидных солей ртути. Методика снятия $I-V$ кривых такая же, как и в предыдущих работах[1].

Хотя интерпретация полученных $I-V$ кривых при исследовании данных объектов представляет некоторые трудности из-за возможности появления дополнительных волн восстановления соответствующих ионов от высшей к низшей степени валентности, кроме волн образования плотных и рыхлых осадков, все же нам удалось с полной уверенностью установить, что на $I-V$ кривых $FeCl_3$ имеет место предельный ток не только для волн образования плотного осадка, но и для волн черни (рис. 1).

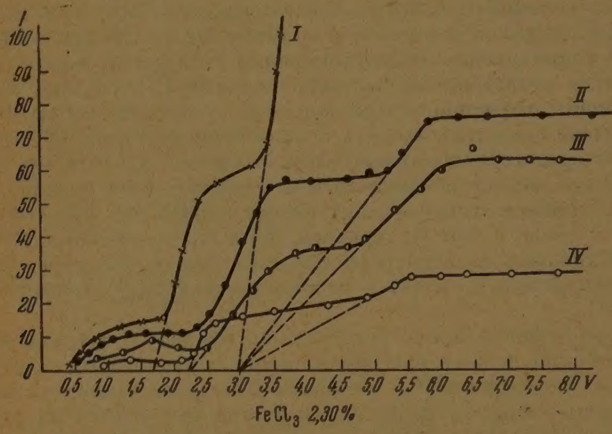


Рис. 1

На рис. 1 кривая I соответствует поверхности платинового катода 111 мм², кривая II — 27,3 мм², кривая III — 10,5 мм² и кривая IV — 2,4 мм². На рисунке явно вырисовываются три потенциала разложения: первый, равный 1,70 V, отвечает, повидимому, восстановлению трехвалентных ионов железа в двухвалентные, второй, 2,25 V, соответствует выделению на катоде плотного железа и третий, 3,00 V, отвечает образованию на катоде рыхлого черного осадка.

Из рис. 1 видно, что ток насыщения получается и для волны, соответствующей черни, чего ранее не наблюдалось ни в одном из исследованных случаев. Таким образом, в частности применительно к этой системе, схема, связывающая появление второй волны с непосредственным взаимодействием электронов с молекулами растворителя, маловероятна. В самом деле, в условиях проведения данного опыта, в котором концентрация $FeCl_3$ очень мала и равна всего лишь 2,30%, число молекул растворителя у катода необычайно велико, и при такой схеме можно было бы рассчитывать на полную недостижимость предельного тока для этой волны, что, как видно из рис. 1, никак не согласуется с фактами. Интересно, что нового подъема, после достижения предельного тока, не было обнаружено даже при приложении очень значительных напряжений к клеммам электролизера (до 12 V).

При исследовании растворов солей ртути в качестве объектов служили HgJ_2 и $HgBr_2$. На рис. 2 приведены данные, полученные в 1,5%-ном растворе HgJ_2. Из рисунка видно, что в растворе иодистой ртути получаются три потенциала разложения. Эти потенциалы обнаруживаются в растворах этой же соли и при всех исследованных нами других концентрациях.

ервая волна на приведенных кривых может быть отнесена к процессу сстановления HgJ_2 с образованием HgJ. При этом наблюдается появлее на катоде зеленоватого рыхлого нерастворимого осадка. Вторая волна отвечает выделению металлической ртути. Катод при этом сплошь крывается ртутью, а HgJ осыпается. Дополнительная третья волна провождается обильным выделением газообразных продуктов. Это стоятельство указывает на то, что в данном случае и растворитель в той ли иной форме принимает участие в электрохимическом процессе, так ак были приняты все меры ля предотвращения попадания лаги в электролизер.

Участие растворителя в этом лучае, однако, не является обобленным, а тесно связано с астворенным электролитом, ак как, если бы молекулы ацеона, в условиях наших опытов, ами подвергались действию каодного восстановления с обраованием газообразных продук-ов, то выделение их обнаружиалось бы и во всех других цетоновых растворах, чего не аблюдалось ни в одной из исследованных ранее систем [1].

Рис. 2

Очевидно, специфика, присуцая растворам ртутных солей, есно связана с индивидуальной особенностью взаимодействия их с молекулами растворителя.

Выделение газообразных продуктов наблюдается и при электролизе растворов $HgBr_2$ при достижении верхней волны. На рис. 3 показан ход I—V кривых для 0,2%-ного раствора $HgBr_2$. Такие же результаты получались и при других исследованных концентрациях этой соли.

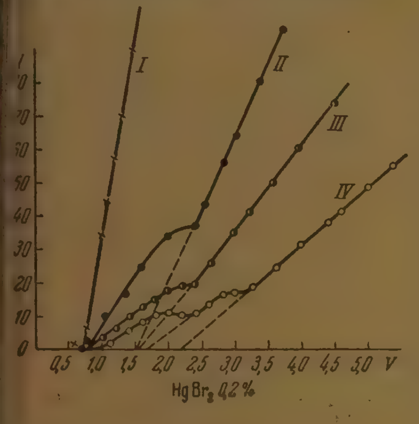


Рис. 3

Из приведенных экспериментальных данных видно, что у ацетоновых растворов, как и у водных, во всех исследованных нами случаях имеют место два катодных потенциала разряда ионов. Первый потенциал в случае электролиза растворов солей, как правило, сопровождается образованием плотного осадка, второй—рыхлого черного. Однако образование черни на катоде, т. е. изменение структуры катодного осадка не является причиной возникновения перегиба на I—V кривой, а следствием его или, вернее, следствием тех новых электрохимических процессов, которые обусловливают этот перегиб. Этот вывод подтверждается наличием двух катодных потенциалов не только в растворах солей металлов, выделяемых при электролизе на катоде, но и в растворах HCl и HBr, т. е. в условиях полного отсутствия какого бы то ни было катодного осадка. Наиболее вероятной причиной появления вторых потенциалов является, повидимому, разряд сложных катионов, имеющихся в растворе наряду с простыми и находящимися с последними в равновесии.

Скорость восстановления равновесия простых ионов со сложным, нарушаемого электролизом, является конечной, а не мгновенной. В пр-тивном случае предельный ток для процесса разряда простых ионов был б достижим с трудом или недостижим вообще. Вопрос о составе сложны ионов вряд ли может быть решен на основании одних лишь измерен напряжения разложения. Однако внимательное рассмотрение характер получаемых I—V кривых дает основание сделать некоторые вывод Можно, например, вывести заключение, что комплексные ионы содерж в своем составе, кроме растворенного вещества, еще и растворитель, кол чество которого зависит от природы и концентрации растворенного веще ства. Такое заключение напрашивается при рассмотрении зависимост величин вторых потенциалов от концентрации растворов. Последние н могут быть объяснены только концентрационными изменениями, но вызы ваются еще, повидимому, и химическими процессами.

На участие в формировании комплексов молекул растворителя ука зывают также трудности в достижении предельных токов волн вторы подъемов. Эти трудности сохраняются даже в значительно разведенны растворах, где, казалось бы, присутствие недиссоциированных молекул электролита, а следовательно, и число комплексных ионов, образованны на их основе, весьма ограничено.

Тем не менее описываемые сложные ионы не могут быть отнесены к комплексам чисто сольватного типа, о чем свидетельствуют характерные индивидуальные особенности в поведении растворов разных солей одного и того же металла, например $CoCl_2$ и $CoBr_2$ [1].

В некоторых растворах, например в растворах $FeCl_3$, число этих комплексных ионов, повидимому, настолько ограничено, что предельные токи достигаются даже для второй волны, отвечающей разряду этих ионов.

Выводы

1. Сняты кривые напряжение — сила тока ацетоновых растворов $FeCl_3$, HgJ_2 и $HgBr_2$, на которых обнаружено по три перегиба.

2. В растворе $FeCl_3$ третья волна соответствует выделению черного рыхлого осадка, и для нее достигается предельный ток. Дальнейшая поляризация электрода до 12 V не обнаруживает никаких новых электродных процессов и поэтому может служить доказательством неразложимости растворителя в данной системе.

3. В растворах HgJ_2 и $HgBr_2$ волны, соответствующие примерно 2,25 V, сопровождаются обильным выделением газообразных продуктов, что свидетельствует об участии растворителя в электродных процессах в этих системах.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
4.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Кудра, П. П. Туров, Журн. физ. хим., 25, 391, 1951.
2. О. К. Кудра, Журн. физ. химии, 11, 286, 1937; 12, 148, 1938.
3. D. Ilkovič, Collect. of Czechosl. Chem. Commun., 11, 480, 1932.
4. Е. М. Скобец и О. К. Кудра, Журн. прикл. хим., 20, 1176, 1947; Зап. Ін-ту хімії АН УРСР, 2, 237, 1947.
5. О. К. Кудра, К. Н. Иванов, Зап. Ін-ту хімії 3—4, 299, 1934; Журн. физ. хим., 6, 469, 1935.
6. П. П. Туров, Диссертация, библиотека ИОНХ АН УССР, 1949.
7. П. П. Туров и Е. М. Скобец, Журн. физ. хим., 24, 694, 1950.

КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА*

Г. А. Барский и Я. Б. Зельдович

Рациональный подход к количественной теории скорости пламени ал возможен лишь в последние десятилетия в связи с развитием мической кинетики. В ряде теоретических работ [1—3] имеются суще-зенные элементы теории распространения пламени. Однако только в работе Б. Зельдовича и Д. А Франк-Каменецкого [4] впервые дано выражение, язывающее скорость пламени с тепловыми свойствами и скоростью акции в простом, но в то же время реальном предположении, что орость реакции зависит от концентраций реагирующих веществ и — по кону Аррениуса — от температуры; в этом случае распространение іамени зависит от теплопроводности, благодаря которой реакция, ошедшая в одном слое, вызывает нагрев и реакцию в следующем слое, к что можно говорить о «теории теплового распространения».

В более поздней работе [7] составлены дифференциальные уравнения намечен путь решения более сложных случаев, в которых надо учиты-іть также диффузию активных центров, влияющих на скорость реакции. становление определенной связи между скоростью химической реакции эи высоких температурах и скоростью распространения пламени откры-іет широкие перспективы для изучения кинетики химических реакций пламенах.

В качестве объекта исследования была выбрана окись углерода по іедующим соображениям.

1. Окись углерода является одной из наиболее важных составных істей подавляющего большинства горючих систем.

2. Молекулярные веса окиси углерода, кислорода и азота близки, то позволяет применить теорию, основанную на предположении о равен-зве коэффициентов диффузии и температуропроводности.

3. Пламя окиси углерода высоко актинично.

Так как имеющиеся в литературе данные о горении CO недостаточны ля изучения кинетики горения и проверки теории медленного распро-гранения пламени, мы поставили перед собой следующие задачи:

а) определить зависимости нормальной скорости распространения ламени в смесях окиси углерода с воздухом (кислородом) от состава меси, температуры горения, содержания продуктов горения, влажности давления смеси и соответствие всех этих зависимостей с теорией;

б) из измерений скорости пламени сделать выводы о скорости имической реакции в пламени при различных температурах и составах меси.

Методика опытов

Известно, что при поджигании газа в центре жесткого сферического сосуда давле-ие и, соответственно, скорость распространения остаются практически постоянными а значительной части пути пламени — не менее $^1/_3$ радиуса.

Таким образом, хотя в целом процесс распространения в замкнутом объеме и со-ровождается повышением давления, но на первых стадиях давление остается по-тоянным, продукты горения покоятся; измеряя скорость пламени фотографическим етодом, можно определить нормальную скорость. При большой скорости пламени ірямыми опытами установлено, что пламя, распространяющееся в бомбе, имеет сфери-

* Частично результаты настоящей работы были использованы в теоретических аботах [5—7].

ческую форму; при малых скоростях конвекция искажает правильное сферическое распространение пламени [8].

Скорость пламени может быть также измерена путем изучения его распространения вдоль трубы, заполненной горючей смесью [9—10]. Этот метод особенно ценен для медленно горящих смесей. Конвекция сильно влияет на скорость равномерного распространения. Поэтому для определения нормальной скорости пламени в методе трубы необходимо также и определение величины поверхности фронта.

Учитывая, что методы бомбы и трубы дополняют друг друга, мы воспользовались ими обоими для измерения скоростей пламени, применяя открытую трубу для медленно горящих смесей при атмосферном давлении, стеклянную колбу при низких давлениях (до 200 мм) и металлическую бомбу для больших давлений, когда прочность стеклянной колбы недостаточна.

Распространение пламени изучалось в стеклянной горизонтальной трубе диаметром 42,5 мм и длиной 1200 мм. Смесь поджигалась у открытого конца; пламя распространялось к закрытому концу. Скорость пламени и форма фронта определялись фотографированием последовательных положений фронта. Положения фронта фотографировались через равные промежутки времени (от 0,04 до 0,01 сек.) с экспозицией от 0,0[illegible] до 0,0008 сек. на неподвижную фотопластинку через радиальные прорези по периферии диска, вращающегося перед объективом фотоаппарата. Расстояние между двумя последовательными снимками определяет скорость движения фронта в целом, т. е. u_u, а фотографии фронта — его поверхность в данный момент. Известно, что фронт пламени, возникающий в трубе после пропускания искры, имеет вначале сферическую форму. Со временем фронт пламени сильно искривляется, вытягиваясь в сторону несгоревшей смеси. Через определенное время достигаются постоянные форма и скорость фронта на некотором участке трубы. u_n определяется из выражения:

$$u_n = u_u \frac{S_{тр}}{S_{пл}}, \qquad (1)$$

где $S_{пл}$ — поверхность пламени, $S_{тр}$ — поперечное сечение трубы. Площади пламени вычислялись по методу, описанному в нашей работе [11]. Типичные образцы фотографии распространения даны на рис. 1 и 2.

Смесь CO, O_2 и N_2 составлялась заранее в газометре. Содержание недостающего компонента (от которого зависит температура горения) определялось взрывным методом с последующим поглощением CO_2 щелочью; при этом по сравнению с обычным газовым анализом точность определения CO повышается в 1,5 раза, O_2 — в 3 раза. Избыточный компонент определяется дополнительно поглощением пирогаллолом (O_2) или медноаммиачным реактивом (CO). Концентрация паров воды определялась по величине равновесного давления пара при температуре воды газометра, концентрация азота — по разности.

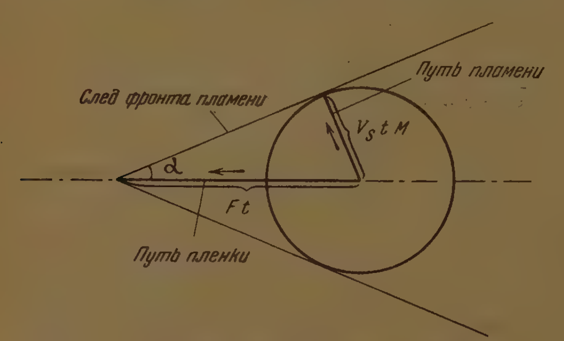


Рис. 3. Схема фотографии шарового фронта без щели. $V_S = \sin\frac{\alpha}{M}$; M — масштаб изображения; F — фактическая скорость пленки

Пламя в стеклянной колбе (диаметр 126 мм) фотографировалось на вращающуюся пленку. Фотографирование производилось без щели. Отсутствие щели увеличивало яркость изображения. При отсутствии щели на пленку экспонируется ряд налагающихся друг на друга кругов. Огибающая этих кругов, т. е. их общая касательная, представляет край засвеченной области на пленке (рис. 3). Обозначая через u_b — скорость пламени (относительно продуктов горения), u_p, — скорость пленки, (на рис. 3



Рис. 1



Рис. 2



Рис. 4

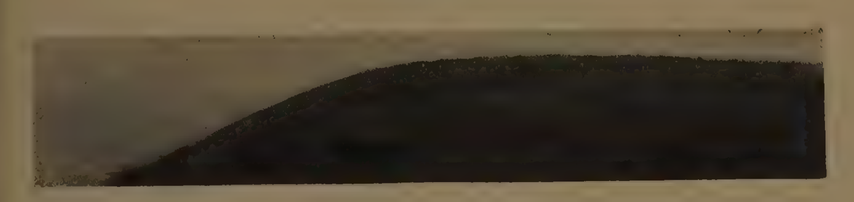


Рис. 5

$= u_v$, $F = u_p$), 2α — угол между расходящимися линиями на фотографии, M — штаб изображения, получим для этого метода:

$$u_b = u_p \cdot \frac{\sin \alpha}{M}. \quad (2)$$

и фотографировании без щели скорость пленки должна быть больше скорости двиния изображения пламени: $u_p > u_b M$; в противном случае изображение точки загания окажется внутри изображения пламени.

Распространение пламени в стальной бомбе фотографировалось через щель в педней крышке, закрытую толстым стеклянным окном. Типичные фотографии, получащиеся в этих опытах, приведены на рис.4 и 5 (вследствие недостаточной ширины енки на ней помещается только одна из расходящихся линий). В этом методе

$$u_b = u_p \frac{\operatorname{tg} \alpha}{M}. \quad (3)$$

корость пламени относительно продуктов горения u_b связана с нормальной скоростью пламени (т. е. со скоростью относительно исходной взрывчатой смеси) очевидным соотношением:

$$\rho_b u_b = \rho_n u_n,$$

де ρ_b и ρ_n — плотности продуктов и смеси. Величина плотности продуктов реакции ρ_b пределялась для смеси заданного состава по вычисленным температуре и составу родуктов горения. В условиях наших опытов теплоотдачей можно пренебречь и читать процесс адиабатическим. В большинстве случаев температуры горения не ревышали 2400°, поэтому лишь для немногих смесей приходилось учитывать иссоциацию.

Выбор последовательности опытов

Скорость пламени зависит от теплопроводности и скорости реакции в той зоне, в которой реагирует бóльшая часть вещества, т. е. при температуре, близкой к температуре горения. В свою очередь, скорость реакции зависит от состава и температуры в зоне реакции. Если, как это делали другие исследователи, одновременно менять процент CO и процент O_2 (сравнивая, например, различные смеси CO и O_2 без N_2), то в зоне реакции наряду с изменением состава происходит также изменение температуры, при которой идет реакция, и поэтому зависимость скорости пламени от состава в таком опыте не позволяет сделать однозначные выводы о законе скорости реакции.

Чтобы изучить влияние какого-либо фактора на скорость пламени, а также на скорость реакции, следует сохранять остальные условия по возможности тождественными. Изучая зависимость скорости реакции в пламени от состава, необходимо обеспечить постоянство температуры горения. Так как теплоемкости CO, O_2 и N_2 близки между собой, теплоемкости всех смесей в сравниваемых опытах можно считать постоянными, поэтому выделение равных количеств тепла при горении различных смесей обусловливает постоянство температуры горения. Так как тепловой эффект определяется содержанием недостающего компонента, то в смесях с избытком горючего должно быть постоянным содержание кислорода. Изменение содержания CO при постоянном O_2 мы производим, заменяя часть CO азотом. Напротив, при избытке O_2 мы изменяем O_2 и N_2 при постоянном содержании CO.

Теория показывает, что скорость пламени определяется максимальной скоростью реакции в том интервале температур и концентраций, который осуществляется в пламени, и что максимум скорости достигается вблизи полного выгорания.

Будем считать, что в области максимума скорость реакции зависит от температуры по закону Аррениуса и пропорциональна первой степени

концентрации недостающего компонента. Последняя, очевидно, пропорциональна [4] разности $T_b - T$ (T_b — теоретическая температура горения, T — температура в зоне данной концентрации).

Таким образом, если учесть связь температуры и состава, скорость реакции зависит от температуры по уравнению

$$f(T) = \text{const}\,(T_b - T)\,e^{-\frac{A}{RT}}, \tag{4}$$

где A — энергия активации.

Максимум этой функции достигается при

$$T_b - T_m = \frac{RT_m^2}{A}, \tag{5}$$

где T_m — температура зоны максимальной скорости реакции.

В большинстве случаев $\frac{T_b - T_m}{T_m} = \frac{RT_m}{A} \ll 1$, поэтому с достаточной точностью можно заменить в правой части (5) T_m на T_b:

$$T_b - T_m \approx \frac{RT_b^2}{A}. \tag{6}$$

Разностью $(T_b - T_m)$ задается и состав в зоне максимальной скорости, т. е. эффективные концентрации, при которых происходит реакция, определяющая скорость пламени.

Так как скорость пламени определяется максимальной скоростью реакции в зоне пламени, сравнение горения смесей с данным недостающим компонентом и одинаковой температурой горения оказывается эквивалентным сравнению скоростей реакции в смесях, имеющих одинаковые температуры и концентрации недостающего компонента. Это свойство пламени дает способ определения зависимости скорости горения от концентрации того из компонентов, который находится в избытке.

Для изучения зависимости скорости реакции в пламени от температуры нужно изменять температуру горения смеси, не меняя состава реагирующих газов. Это может быть достигнуто двумя способами: изменением начальной температуры смеси или предложенным П. Я. Садовниковым способом добавления к смеси ее же продуктов горения. Измерения скорости пламени при различных начальных температурах уже производились некоторыми авторами, которые пытались непосредственно связать скорость пламени с начальной температурой смеси. Однако формулы, имеющие определенный физический смысл, удается получить, лишь рассчитав для каждой начальной температуры соответствующую температуру горения, с которой и следует связывать скорость пламени. Впервые подобные расчеты были сделаны А. Ф. Беляевым [11].

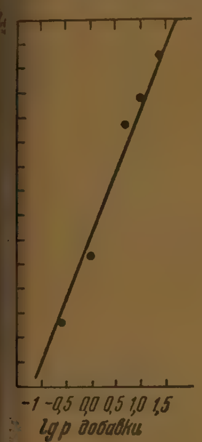
В процессе горения основное количество вещества реагирует в зоне, где температура близка к температуре горения, а смесь, вследствие диффузии, значительно обогащена продуктами реакции. Поэтому нельзя ожидать специфического влияния малых добавок продуктов горения к исходной смеси на скорость распространения пламени (в отличие от самовоспламенения, где это влияние может быть значительным). Метод добавок в экспериментальном отношении проще и допускает варьирование температуры в гораздо более широких пределах, чем метод изменения начальной температуры.

...нияние водорода и паров воды на нормальную скорость пламени

Если представить данные Фиока и Кинга [13] для стехиометрической ...еси $2CO + O_2$ в координатах $\lg u_b - \lg P_{H_2O}$, точки хорошо укладываются ... прямую, тангенс угла наклона которой равен 0,4. Эта величина ...авнительно близка к 0,50, отвечающей зависимости скорости пламени ... содержания влаги: $u_b \sim \sqrt{H_2O}$. Теория горения устанавливает, что ...орость пламени пропорциональна корню из скорости реакции; следова...льно, скорость реакции в пламени пропорциональна первой степени ...нцентрации воды.

При высоком содержании воды влияние ее слабее, так как, наряду с каталитическим действием, начинает сказываться действие воды как инертного разбавителя, понижающего температуру горения.

Мы поставили перед собой задачу выяснить влияние паров воды и водорода на горение смесей



...с. 6. I смесь 89% CO ... 11% O_2 сухая и II ...есь 89% H_2 и 11% O_2

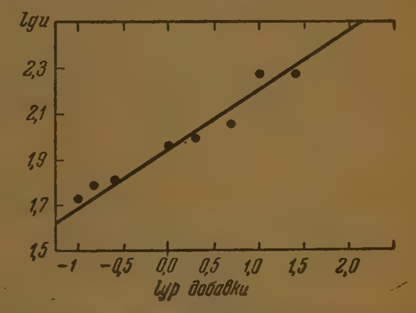


Рис. 7. I смесь 24% CO и 76% O_2 сухая и II смесь 24% H_2 и 76% O_2

...иси углерода с более низкой температурой горения, чем в опытах по ...иока и Кинга.

Опыты проводились в стеклянной колбе при давлении в 200 мм.

Поскольку в малых количествах добавки воды и водорода оказывают ...инаковое влияние, что вполне согласуется с теорией горения, мы изу...или только влияние добавок водорода к сухим смесям окиси углерода. ...звестно, что в продуктах реакции водород распределяется в определен...ом соотношении между H_2O и H_2, независимо от того, в каком виде он ...веден в исходную смесь. По теории состав в зоне реакции близок ... составу продуктов горения.

Изучение влияния водорода проводилось в двух сериях опытов, в ...аждой из которых к сухой смеси CO и O_2 добавлялись различные ...оличества такой же смеси H_2 и O_2. При этом соотношение между горючим ... кислородом оставалось неизменным, а температура горения менялась ...езначительно.

Состав исходных смесей I серии: 24% CO + 76% O_2; 24% H_2 + 76% O_2.

Состав исходных смесей II серии: 89% CO + 11% O_2; 89% H_2 + 11% O_2.

Смеси окиси углерода без добавки водорода не воспламенялись совсем ...ли воспламенялись лишь после пропускания 2—3 искр, причем пламя ...аспространялось настолько медленно, что конвекция поднимала его вверх, ... шаровой фронт не образовывался. Это доказывает достаточную сухость ...месей, достигавшуюся перегонкой CO и O_2 при температуре жидкого ...зота.

На рис. 6 и 7 даны результаты опытов в логарифмических коорди...атах. Угловые коэффициенты проведенных на рисунках прямых оказы-

ваются равными примерно 0,58 для I серии (смеси с избытком горючего) 0,26 для II серии (смеси с избытком кислорода). Таким образом, можн считать, что в смесях с избытком горючего скорость пламени пропо циональна $\sqrt{P_{H_2O}}$, а скорость реакции $\sim P_{H_2O}$ в соответствии с резул татами опытов Фиока и Кинга и более ранних работ Убеллоде и др. [14, 15

В смесях с избытком кислорода u_b пропорциональна $\sqrt[4]{P_{H_2O}}$, а скорос реакции $\sim\sqrt{P_{H_2O}}$.

Зависимость нормальной скорости пламени от содержания избыточног компонента

Были исследованы 5 серий смесей с избытком CO с $T_b = 1430$, 160 1745, 2115 и 2256° K, отдельные смеси с $T_b = 2400$, 2600, 2850° K 3 серии с избытком O_2 с $T_b = 1670$, 2180 и 2535° K.

Таблица 1

Зависимость скорости горения в смесях с избытком CO от состава и температуры горения

T_b° K	Состав смеси			Избыток CO над стехиометр. содерж., %	Упругость водян. пара, мм	u_u, см/сек	u_n, см/сек	$u_н$, см/сек	α_{CO}
	CO	O_2	N_2						
1430	30,0	6,5	63,5	17,1	13,9	32,3	13,0	13,5	19,5
	69,2	6,5	24,3	56,3	12,9	34,6	15,0	16,1	58,7
	93,5	6,5	—	80,5	12,3	33,5	13,6	15,0	82,9
1600	18,0	7,5	74,5	3,0	12,0	27,5	7,3	8,2	6,0
	21,0	7,5	71,5	6,0	12,8	[illegible]	9,9	10,7	9,0
	27,0	7,5	65,5	12,0	13,4	[illegible]	16,2	17,1	15,0
	39,0	7,5	53,5	24,0	14,0	45,0	21,0	21,7	27,0
	63,1	7,6	29,3	48,0	13,6	52,4	26,5	27,8	51,0
	92,4	7,6	—	77,2	12,8	55,6	26,7	28,9	80,2
1745	21,0	8,5	70,5	4,0	21,1	35,4	13,7	11,6	7,6
	30,0	8,5	61,5	13,1	22,4	48,0	21,9	17,9	16,7
	59,3	8,5	32,2	42,3	18,6	71,0	33,3	29,9	45,9
	91,5	8,5	—	74,4	22,4	80,0	40,0	32,8	78,0
2114	26,0	11,0	63,0	3,9	21,7	52,0	21,7	18,0	9,5
2117	32,0	11,0	57,0	9,9	20,1	63,8	27,6	23,8	15,2
2120	47,2	11,2	41,8	25,1	19,6	90,6	42,0	36,8	30,4
2108	89,0	11,0	—	67,0	21,1	86,0	50,6	42,6	72,3
2108	89,0	11,0	—	67,0	13,6	98,2	41,8	43,9	72,3
2256	28,0	12,1	59,9	3,7	13,6	37,5	19,6	20,6	9,7
	42,0	12,1	45,9	17,8	Равномерного распространения нет				
	65,0	12,1	22,9	40,9					
	88,0	12,0	—	64,0					
2850	60	25	15	10,0	12,0	93	46,5	52,0	19,7
2400	50	13	37	24,0	13,6	84,1	35,1	36,8	30,9
2600	55	15	30	25,0	13,0	94,1	39,2	42,2	33,0

Таблица 2

Зависимость скорости горения в смесях с избытком O_2 от состава и температуры горения

°K	Состав смеси			Избыток O_2 над стехиометрич. содерж., %	Упруг. водян. пара, мм	u_u, см/сек	u_n, см/сек	u_{15} см/сек	α_{O_2}
	CO	O_2	N_2						
570	15,9	11,1	73,0	4,1	12,7	28,2	7,7	8,3	9,5
	16,0	17,6	66,4	9,6	11,3	28,4	7,2	8,3	11,0
	16,2	37,3	46,5	29,2	12,8	28,6	7,7	8,8	30,5
	16,6	83,4	—	75,1	12,0	29,4	7,8	8,7	76,5
180	23,7	16,0	60,3	4,1	13,1	52,8	20,4	21,8	6,5
	23,8	19,9	56,3	8,0	14,5	52,5	20,4	20,8	10,4
	23,9	38,0	38,1	26,1	12,7	57,5	23,2	25,2	28,5
	24,0	76,0	—	64,0	11,6	56,8	22,3	25,3	66,4
535	33,8	20,9	45,3	4,0	11,4	67,2	27,3	31,4	7,2
	32,2	31,8	36,0	15,7	13,1	78,0	31,0	33,2	17,2
	31,8	46,1	22,1	30,1	11,4	73,2	28,6	32,8	33,2
	32,0	68,0	—	52,0	12,0	83,0	32,3	36,1	55,1

Результаты опытов со смесями, содержащими избыток CO, приведены табл. 1, а опытов с избытком O_2 — в табл. 2. Опыты проделаны при мосферном давлении методом открытой трубы.

В графе 1 дана температура горения сухой смеси, в 2—4 — состав, ресчитанный на сухую смесь; в 5 — избыток преобладающего компонента. афа 6 дает содержание воды в смесях, определяемое температурой воды газометре. В графах 7 и 8 даны величины u_u и u_n, т. е. скорость вномерного распространения по трубе и вычисленная из нее (с учетом рмы фронта) нормальная скорость.

Вследствие того что поддерживать постоянство температуры в воде зометра затруднительно, опыты проводились при несколько отличаюихся содержаниях паров воды. Так как из данных Пассауэра, Фиока Кинга и наших, изложенных в предыдущем параграфе, следует, что и содержании воды в смеси до 3% скорость пламени можно считать удовлетворительной точностью $\sim \sqrt{P_{H_2O}}$*, мы применили эту зависиость к полученным результатам для вычисления u_{15}, т. е. скорости рения смеси с данным соотношением CO, O_2 и N_2 при парциальном влении водяного пара, равном 15 мм, выбранном нами в качестве андарта.

В графе 9 дана величина u_{15}. В последней графе дана величина — эффективная концентрация избыточного компонента в зоне максимальй скорости реакции в пламени.

Для смесей с избытком окиси углерода α определяется выражением:

$$\alpha_{CO} = n_{CO\ изб} + \frac{\bar{c}RT_b^2}{QA} \tag{7}$$

ля случая избытка кислорода:

$$\alpha_{O_2} = n_{O_2\ изб} + \frac{\bar{c}RT_b^2}{2QA}. \tag{8}$$

* Так как поправка невелика, мы пренебрегли тем, что зависимость u от P_{H_2O} действительности различна для различных смесей.

Здесь $\bar{c}$ — средняя теплоемкость смеси в зоне максимальной скорос; Q — тепловой эффект реакции в калориях на моль окиси углеро; $n_{изб}$ — избыток преобладающего компонента над его стехиометрическ содержанием.

У смесей одной серии опытов, имеющих одинаковую температу горения, количество молей смеси, образующееся из 1 моля исходн смеси, постоянно. Поэтому при обработке экспериментальных данн можно пользоваться не истинной концентрацией избыточного компонен, а пропорциональной ей (несколько меньшей) величиной α.

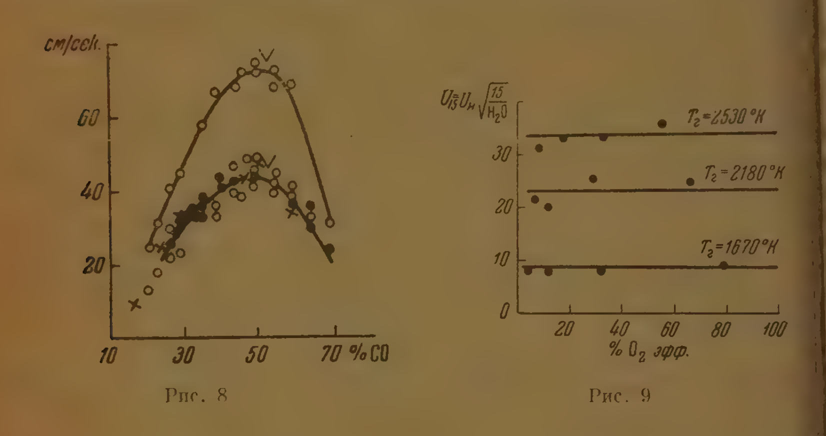


Рис. 8 Рис. 9

При вычислении α допущены следующие упрощающие предположени

1) $A = 25\,000$ кал для всех смесей, хотя, как будет показано, вел чину A нельзя считать постоянной; 2) $\bar{c}$ не зависит ни от T_b, ни с состава смеси и равно 10 кал / моль град; 3) при вычислении $n_{изб}$ α содержанием водяных паров можно пренебречь; 4) Q не зависит с температуры.

Результаты наших опытов находятся в хорошем согласии с данным Хитрина, изучавшего зависимость скорости пламени в смесях окис углерода с воздухом от содержания окиси углерода в исходной смес На рис. 8 наши данные нанесены на график совместно с данными Хи рина, пересчитанными к значениям u_{15}.

Рис. 9 иллюстрирует зависимость скорости пламени u_{15} от эффектив ной концентрации кислорода в смесях с недостатком горючего пр $T_b = 1670$, 2180 и 2535° К. Скорость пламени, а следовательно, и скорост реакции, оказывается практически не зависящей от эффективной концен трации кислорода, хотя величина ее изменяется от 4,5 до 75% — боле чем в 15 раз. Иными словами, в изученном интервале концентраци порядок реакции по кислороду оказывается нулевым, хотя, несомненн при очень малых концентрациях кислорода уменьшение его содержани в смеси приводит к падению скорости реакции.

Независимость скорости реакции и скорости распространения пламен от содержания кислорода в смесях с недостатком горючего предшествую щие исследователи не смогли обнаружить, так как изучали смеси окис углерода в различных пропорциях с кислородом или воздухом, не соблю дая условия постоянства температуры горения. Если же сравнить, напри мер, скорости пламени в смеси 16,6% CO + 83,4% O_2 и в смес 32% CO + 68% O_2, то увеличение скорости пламени с 8 до 32 см / се (в 4 раза) связано с тем, что значительно изменяется температура го рения.

Зависимость скорости пламени от эффективной концентрации CO в смеси с избытком окиси углерода иллюстрирует рис. 10.

В координатах $\lg u_{15} - \lg \alpha_{CO}$ точки, соответствующие смесям с одинаковой температурой горения, укладываются на прямую линию. Угловые коэффициенты прямых, отвечающих $T_b = 1600$, 1745 и 2115° K, равны приблизительно 0,5, т. е. $u_n \sim \sqrt{\alpha_{CO}}$. Так как скорость реакции пропорциональна корню квадратному из скорости пламени, реакция в пламени имеет первый порядок по окиси углерода. Только при самой низкой температуре $T_b = 1430$° K скорость пламени практически не зависит от α_{CO}; заметные отступления наблюдаются также при более высоких температурах при большом α_{CO}.

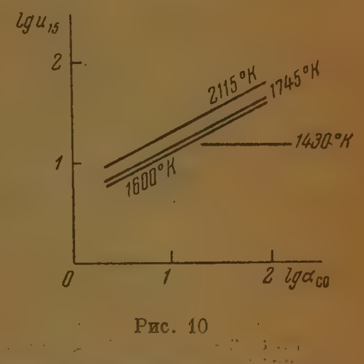


Рис. 10

Описанные закономерности, характеризующие кинетику реакции, могут послужить исходной точкой для выяснения механизма цепной реакции, протекающей в пламени окиси углерода. Истинная зависимость скорости горения от состава совершенно не похожа на полученные из наивных умозрительных предположений нашими предшественниками [16]. Наши данные, полученные из анализа скорости пламени, хорошо согласуются с результатами прямого экспериментального изучения реакции.

Каржавина [17] изучала кинетику окисления окиси углерода в струе при температурах 1070—1370° K. Установленные ею кинетические закономерности вполне согласуются с полученными нами. Вследствие методических трудностей абсолютные величины скорости реакции, как отмечено этим автором, не могут быть найдены из этих результатов. Поэтому измеренные нами величины скорости пламени не могут быть сравнены с вычисленными на основании данных Каржавиной.

Исследование пламени позволило нам дойти до гораздо более высоких температур, где прямое измерение скорости реакции и температуры уже весьма затруднительно.

Влияние примеси продуктов горения на скорость пламени (определение энергии активации горения)

Влияние добавок изучалось при горении влажных смесей в стеклянной колбе при начальном давлении 200 мм. При этом непосредственно из фотографии измерялась скорость пламени относительно сгоревшего газа u_b. Были исследованы смеси 30% CO, 70% воздуха, 2% воды и 50% CO, 50% воздуха, 2% воды, тщательно очищенные от углекислоты. К каждой порции смеси добавлялось определенное количество продуктов горения, оставшихся в колбе от предыдущего опыта.

Со смесью каждого состава были проделаны три параллельных серии опытов. Во всех сериях парциальные давления чистой смеси и добавок продуктов горения подбирались таким образом, чтобы общее давление составляло 200 мм, а парциальное давление добавки — 0; 5; 10; 20 и 50 мм последовательно. В табл. 3 приведены результаты измерения скорости пламени относительно продуктов горения для всех трех серий опытов, усредненная величина u_b, а также соответствующие данному составу T_b.

Несмотря на некоторый разброс точек, результаты опытов явственно показывают отсутствие специфического влияния малых добавок продуктов

Таблица

P добавки, мм	u_b, см/сек			Среднее		T, °K	$\frac{10^4}{T_b}$
	I опыт	II опыт	III опыт	$\bar{u}_b$	$\bar{u}'$		
I серия: 30% CO и 70% воздуха + 2% H_2O							
0	125	167	156	149	21,6	2330	4,2
5	119	136	152	136	19,3	2310	4,3
10	127	109	144	123	17,2	2280	4,3
20	91	104	143	113	15,4	2210	4,5
50	63	87	77	75	9,1	2020	4,9
Энергия активации	A=54	A=42	A=53	$\bar{A}$=49			
II серия: 50% CO и 50% воздуха + 2% H_2O							
0	251	182	242	225	35,7	2030	4,9
5	227	168	240	211	33,3	1980	5,0
10	145	157	210	171	26,8	1940	5,1
20	170	156	200	176	27,2	1860	5,3
50	137	106	114	118	17,4	1610	6,2
Энергия активкации	A=18	A=19	A=26	$\bar{A}$=21			

горения на скорость распространения пламени. Об этом свидетельству средняя величина:

$$g = \frac{3(u_0 - u_5)}{u_5 - u_{20}} = 1{,}7 \quad \text{(I серия)}, \quad g = 1{,}2 \quad \text{(II серия)}.$$

Величина g показывает, насколько сильнее действие каждого миллимет добавок вначале (0—5) по сравнению с последующим разбавл нием (5—20). При наличии специфичности g было бы во много раз больш единицы.

Для вычисления теплоты активации скорость пламени необходим пересчитать на количество вещества, сгорающего в единицу времен в единице поверхности фронта пламени u. Это количество вещества равн произведению массовой скорости на концентрацию горючей смеси. Введ обозначения: $P_{доб}$ — парциальное давление добавки продуктов горени в исходной смеси в мм, k — отношение числа молекул после и до горе ния ($^6/_7$ при 30% CO и $^9/_{10}$ при 50% CO), получим для $P_0 = 200$ м и $T_0 = 290°$ K:

$$u' = \bar{u}_b \frac{290}{T_b} \frac{200 - P_{доб}}{200} \frac{200}{(200 - P_{доб})\,k + P_{доб}}. \quad (9$$

Теория указывает, что скорость пламени пропорциональна корню и скорости реакции, поэтому теплота активации соответствует угловому коэффициенту прямой, полученной в координатах $2\lg u' - \frac{1}{T}$ (рис. 11)

В табл. 3 для каждой серии вычислена по методу наименьших квад ратов величина энергии активации. Таким образом, можно принять для 30% CO $A = 49 \pm 5{,}5$ ккал / моль, для 70% CO $A = 21 \pm$ $\pm\, 4{,}2$ ккал / моль.

Аналогичные опыты были произведены в металлической бомбе при $P = 1$ ата. Измеренные в них величины энергии активации приведены в табл. 4.

Таблица 4

смеси, %	CO- 50, воздух 50	CO—29, воздух 71	CO—30, O_2—70	CO—35, O_2—15	$2CO+O_2$	$2CO+O_2$ (пересчет данных Яна) [14]
, °K	2030	2370	2330	2480	3000	3000
ккал/моль	19,4	45,7	41,2	32,5	67,5	73

[Д]ля смеси $2CO + O_2$ существенна диссоциация продуктов горения [увел]ичивающая α_{CO} более чем в 5 раз. В расчете теплоты активации мы [не у]читываем зависимости теплопроводности от температуры, что может [изм]енить A на величину порядка RT_b, т. е. 4—5 ккал/моль; с другой [стор]оны, если относить скорость реак[ции] не к данным парциальным давле[ния]м, а к данным абсолютным концент[раци]ям реагирующих молекул, то A уве[личи]тся на RT_b или $2RT_b$.

Влияние начальной температуры [был]о заново исследовано Садовнико-

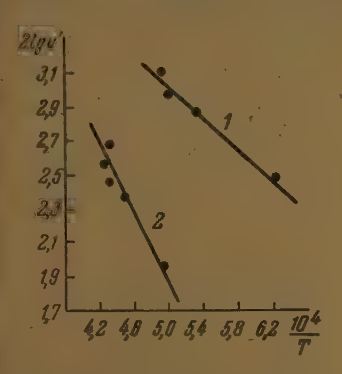


Рис. 11. 1 — 50% CO + 50% воздуха; 2 — 30% CO + 70% воздуха

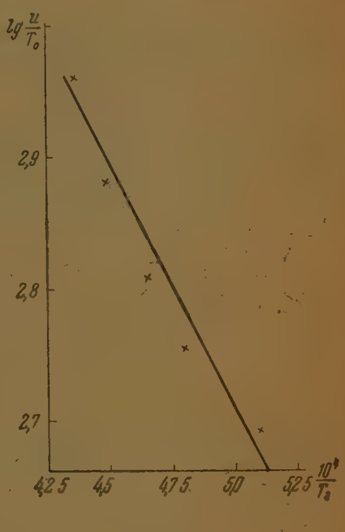


Рис. 12

[вы]м и Симоновым в незаконченной работе 1941 г. Работа проводилась [по] методу изучения скорости пламени в вертикальной трубе при движе[ни]и пламени сверху вниз. В этом случае отличие плотностей продуктов [го]рения и исходной смеси делает пламя плоским и практически $u_n = u_u$.

Опыты проводились со смесью 49% CO, 49% воздуха и 2% H_2O. [Вв]иду непостоянства начальной температуры массовая скорость про[по]рциональна отношению $\frac{u}{T_0}$. На рис. 12 представлены результаты опы[то]в в координатах $\lg \frac{u}{T_0} - \frac{1}{T_b}$. Наклон получающейся при этом прямой [о]твечает энергии активации 18 ккал/моль, что находится в хорошем [с]огласии с полученной в наших опытах величиной 19,4 ккал/моль. Это [со]впадение результатов, полученных двумя различными методами, является [п]рямым экспериментальным подтверждением основного вывода теории [г]орения. Скорость пламени зависит от скорости реакции при температуре, [б]лизкой к T_b. Изменение T_b за счет изменения T_0 (причем расстояние

от T_0 до температуры воспламенения существенно меняется) влияет н скорость пламени совершенно так же, как и изменение T_b за счет изм-нения состава смеси, при постоянном T_0 (при постоянном расстояни от T_0 до температуры воспламенения).

Зависимость энергии активации от состава смеси указывает на слож-ность механизма реакции горения, при котором энергия активации н является энергией активации какого-то определенного элементарно акта.

Метод разбавления смеси продуктами горения в совокупности с изло-женным выше методом изменения эффективной концентрации избыточно компонента представляет, по нашему мнению, наиболее удобный спос для изучения кинетики реакции горения.

Зависимость скорости пламени от начального давления смеси

Данные предшествовавших исследований влияния давления на скорост пламени не могут быть использованы для выяснения зависимости скоро-сти пламени от начального давления смеси либо из-за несоблюдения усло-вия постоянства содержания воды, либо из-за применения смесей с чрез-вычайно высокой температурой T_b. В последнем случае имеет мест значительная диссоциация продуктов горения, которую подавляет повы-шение давления, что, в свою очередь, влияет на температуру горения Все это затрудняет интерпретацию полученных результатов.

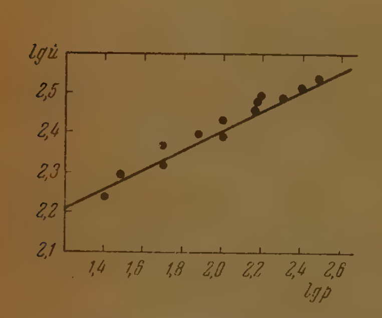


Рис. 13. 11% O_2; 0,9% H_2 и 88,1% CO

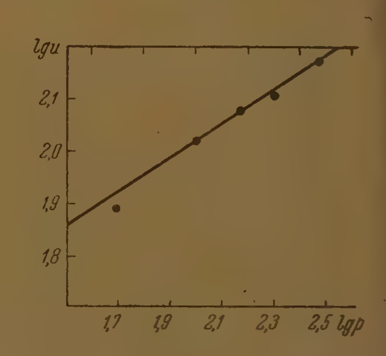


Рис. 14. 0,5% H_2; 76% O_2; 23,5% CO

Влияние давления изучено нами на двух водородсодержащих смесях — состав первой: CO 88,1%, O_2 11,0%, H_2 0,9%; второй: CO 23,5%, O_2 76,0%, H_2 0,5%. Опыты проделаны в стеклянных колбах при начальных давлениях 50—300 мм. На рис. 13 в логарифмических коор-динатах представлены результаты опытов с обеими смесями.

В обоих случаях приближенно можно считать

$$u_b \sim P^{0,25}. \qquad (10)$$

Так как плотность смеси $\sim P$, а массовая скорость горения, равная произведению линейной скорости на плотность, пропорциональна $P^{1,25}$, то скорость реакции $\sim P^{2,5}$. Таким образом порядок реакции $n = 2,5$.

Механизм реакции и уравнение скорости

В работе Я. Б. Зельдовича и Н. Н. Семенова [19] рассмотрен вероятный ханизм реакции горения окиси углерода, основанный на сведениях, полу- иных изучением самовоспламенения смесей CO. Принимается, что в основ- і цепи роль передатчика кислорода играет гидроксил:

$$CO + OH = CO_2 + H,$$

$$H + O_2 = OH + O.$$

Атомарный кислород реагирует либо с окисью углерода:

$$O + CO + M = CO_2 + M,$$

бо с водородом (разветвление):

$$O + H_2 = OH + H.$$

ры воды и водород способны к взаимопревращениям:

$$H_2O + H = OH + H_2.$$

нализ совокупности этих реакций приводит к удовлетворительному ъяснению независимости скорости реакции от содержания кислорода пропорциональности ее концентрациям CO и H_2O, а также к правиль- ым абсолютным значениям скорости реакции.

На основании полученных нами данных о зависимости скорости ламени от содержания избыточного компонента при постоянной T_b, о влия- ии влаги и давления, а также литературных данных (Убеллоде, Ян, иск и Кинг, Хитрин), можно предложить приближенную формулу ія скорости реакции

$$w = \text{const}\, e^{-\frac{A}{RT}} p_{CO}\, p_{H_2O}. \qquad (11)$$

зависит от состава смеси; в работе Зельдовича и Семенова показано о эффективная энергия активации, вычисляемая из описанного меха- изма, может меняться в зависимости от состава реагирующей смеси и мпературы горения.

Приведенное выше простое выражение (11) является лишь первым риближением. Зависимость скорости реакции от содержания влаги азлична в смесях с избытком окиси углерода или кислорода. При аименьшей из исследованных $T_b = 1400°$ K скорость реакции не зависит г избытка окиси углерода.

Влияние давления исследовано нами недостаточно подробно (всего на вух смесях) и в интервале недостаточно широком для того, чтобы на сновании опытных данных можно было отличить степенной закон от пред- оженного Л. Н. Хитриным [20] уравнения $u_n \rho = A(p - p_{мин}) + u_{мин}\rho_{мин}$, де индексом мин отмечены величины, относящиеся к минимальному авлению, при котором возможно распространение пламени. Имея в виду, то плотность газа пропорциональна давлению, уравнение Хитрина можно аписать так:

$$u_n = A' - \frac{B}{p}, \text{ где } A' = A\frac{p}{\rho} = ART;\ B = (A' - u_{мин})\, p_{мин}.$$

Такая форма зависимости, в которой в пределе, при высоком давлении, инейная скорость постоянна (не зависит от давления), а наблюдаемая зависимость скорости от давления целиком связана с существованием

минимального давления, т. е. по существу с теплоотдачей из зоны горе ния теоретически весьма привлекательна. Из теории следует, что том случае, когда все элементарные акты химического превращени происходят только при попарных (двойных) столкновениях молекул, ради калов и атомов, скорость горения не зависит от давления. Если в кине тике химической реакции не играют заметной роли тройные соударени и мономолекулярный распад, то независимость скорости горения от давле ния сохраняется и для нескольких параллельных или последовательны реакций, при учете диффузии активных центров, при любом различи молекулярных весов компонентов.

В рассмотренном случае при изменении давления скорости различны элементарных реакций меняются подобно, и поэтому скорость горени пропорциональна скорости молекул и не зависит от давления. Несомненно желательно дальнейшее, более подробное, теоретическое исследовани цепной кинетики реакции.

В последнее время получены новые исходные данные для такого исследования, новые сведения об элементарных процессах — Л. И. Авраменко [21].

С другой стороны, цепной механизм объясняет не только наблюденную скорость реакции, но и такие особенности, как цвет и интенсивность свечения пламени CO, вопрос о равновесии водяного газа в продуктах горения и много других вопросов, интересующих химиков на протяжении целого века.

Пользуемся случаем выразить благодарность за ценные дискуссии и помощь в работе и подготовке к печати В. В. Воеводскому, В. Н. Кондратьеву, А. И. Розловскому, И. Я. Шляпинтоху и Ф. И. Юдину.

Выводы

1. Изучена скорость распространения пламени в смесях окиси углерода с кислородом и азотом в зависимости от содержания воды, избыточного компонента, температуры горения и давления реагирующей смеси. Распространение пламени в горизонтальной трубе, стеклянной колбе и металлической бомбе изучалось фотографическим методом.

2. Скорость реакции в смесях с избытком окиси углерода пропорциональна содержанию воды или водорода, в смесях с избытком кислорода — корню квадратному из концентрации воды или водорода.

3. Показано, что для изучения влияния состава смеси на скорость пламени нужно проводить опыты со смесями, имеющими одинаковую температуру горения. При этом оказывается, что скорость реакции не зависит от эффективной концентрации находящегося в избытке кислорода и пропорциональна эффективной концентрации избыточной окиси углерода. При низких температурах скорость реакции не зависит от концентрации окиси углерода.

4. Методом, в котором к смеси добавлялись продукты ее горения, измерена энергия активации реакции. Величина энергии активации сильно зависит от состава смеси, что свидетельствует о сложности механизма реакции.

5. Скорость реакции пропорциональна $P^{2,5}$.

6. Дано приближенное выражение скорости реакции в пламени.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
12. VII. 1949

ЛИТЕРАТУРА

В. А. Михельсон, Собрание сочинений т. 1. Москва, Изд-во «Новый агроном», 1930.
J. Taffanel, C. R., 157, 714, 1913; 158, 42, 1913.
B. Lewis a. G. Elbe, Journ. Chem. Phys., 2, 537, 1934.
Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., 12, 100, 1938.
Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, М., 1944.
Я. Б. Зельдович, Журн. физ. хим., 11, 159, 1941.
Я. Б. Зельдович, Журн. физ. хим., 22, 27, 1948.
C. Ellis, Fuel, 7, 249, 1928.
H. Coward a. F. J. Hartwell, Journ. Chem. Soc., 1996, 2076, 1932.
Л. Н. Хитрин, Журн. техн. физ., 7, 7, 1937.
Г. А. Барский и Я. Б. Зельдович, Журн. физ. хим., 24, 589, 1950.
А. Ф. Беляев, Журн. физ. хим., 12, 92, 1938; 14, 1000, 1940.
E. F. Fock a. R. O. King, NACA Rep., 531, 1935.
L. Ubbelhode u. O. Dommer, Gas- und Wasserfach, 57, 733, 1914.
L. Ubbelhode u. R. Anwandter, Gas und Wasserfach, 60, 225, 1917.
F. W. Stevens, Journ. Am. Chem. Soc., 48, 1896, 1926.
Н. А. Каржавина, Журн. физ. хим., 19, 55, 1945.
G. Jahn, Der Zündvorgang in Gasgemischen, 1934, Journ. Am. Chem. Soc., 48, 1896, 1926.
Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, 12, 1427, 1940.
Л. Н. Хитрин, Журн. физ. хим., 22, 823, 1948.
Л. И. Авраменко, Журн. физ. хим., 21, 1135, 1947.

УРАВНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Т. Ф. Иванов

Если принять, что междумолекулярное взаимодействие вещества в газо образном (и жидком) состоянии практически не влияет на энергию коле бательных и вращательных степеней свободы молекул, то состояни реального газа (жидкости) может быть достаточно точно определено пр помощи классической молекулярно-кинетической теории.

Отклонение реальных газов (жидкостей) от уравнения состояния:

$$p\,(V-b) = RT = \frac{2}{3}\,E_i,$$

можно объяснить тем, что энергия поступательного движения молекул соответствующая E_i идеального газа, в реальных газах (жидкостях) про является в двух направлениях: 1) преодоление внешнего давления p 2) преодоление внутреннего давления p_r, обусловленного междумолеку лярным взаимодействием.

С этой точки зрения можно принять, что в применении к любому реальному газу (жидкости) справедливо уравнение состояния:

$$(p+p_r)\,(V-b) = RT = \frac{2}{3}\,E_i, \tag{1}$$

где b — поправка ван-дер-Ваальса на объем молекул.

Будем рассматривать энергию междумолекулярного взаимодействия как энергию торможения, т. е. как энергию поступательного движения молекул, скорость которого обратна по направлению скорости, обусловленной энергией E_i. Тогда, исходя из представлений молекулярно-кинетечеcкой теории газов и уравнения (1), получим

$$p\,(V-b) = \frac{2}{3}\,E_i - \frac{2}{3}\,E_r. \tag{2}$$

Некоторые исследователи приравнивают значения:

$$p_r = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \tag{2}$$

и получают

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b}. \tag{3}$$

Однако это уравнение справедливо лишь в применении к разреженным газам.

В связи с тем что так называемое внутреннее давление p_r обусловлено силами, действующими между молекулами газа (жидкости) в состоя-

ии равновесия, величина же $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ обязательно связана с изменением ъема, в применении к реальным газам и жидкостям, уравнение (4):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{E_r}{V-b} = 1{,}5\, p_r, \tag{4}$$

казывается более обоснованным, чем (3). Из (1), (2), (4) получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{1{,}5\, RT}{V-b} - 1{,}5p. \tag{5}$$

очетая (5) с известным уравнением термодинамики

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p,$$

олучим выражение для термического коэффициента давления:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1{,}5\, RT}{V-b} - 0{,}5p \tag{6}$$

ли

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1{,}5\, R}{V} - \frac{0{,}5\, p}{T} + \frac{1{,}5\, Rb}{V\,(V-b)}. \tag{7}$$

Величина b — объемная поправка ван-дер-Ваальса — в общем случае ависит как от объема, так и от температуры.

Изменение b в зависимости от температуры обусловливается двумя акторами: 1) увеличение размеров молекул, вызываемое повышением олебательных и вращательных уровней молекул при повышении темпеатуры; 2) деформация молекул при их столкновении [1].

При малых объемах преобладает первый фактор, и величина b с поышением температуры увеличивается.

При больших объемах первый фактор подавляется вторым, и b с поышением температуры уменьшается.

В критической точке величина b, вычисленная для разных веществ з уравнения (7), оказалась приблизительно равной $^1/_3$ критического бъема.

При двухфазовом состоянии вещества, полагая b величиной аддитивной и обозначив: b' — значение b в точке насыщения жидкости в л/моль, b'' — значение b в точке насыщения пара при той же температуре, V' — объем кидкости в точке ее насыщения в л/моль, V — объем пара в точке его асыщения при той же температуре, получим

$$b = AV + b' - AV', \tag{8}$$

где

$$A = \frac{b'' - b'}{V'' - V'}.$$

Подставив в уравнение (7) значение b из (8) и проинтегрировав полученное уравнение, получим выражение для скрытой теплоты испарения

$$T\Delta S = \frac{6{,}86\, T}{1-A} \lg \frac{V'' - \dfrac{b' - AV'}{1-A}}{V' - \dfrac{b' - AV'}{1-A}} - 12{,}11p\,(V'' - V'), \tag{9}$$

где P — упругость паров при данной температуре в физических атмосферах; $T\Delta S$ — скрытая теплота испарения в кал/моль.

При температурах, много ниже критической, увеличение b при переходе вещества из жидкости в пар не оказывает влияния на результат вычисления, и уравнению (9) можно придать вид:

$$T\Delta S = 6.86\,T \lg \frac{V'' - b''}{V' - b'} - 12.11\,p\,(V'' - V'). \qquad (10)$$

В случае воды величина b в применении к уравнению (10) до $T = 550^\circ$ K достаточно точно определяется экстраполяционной формулой

$$b = \frac{0.0235\,T}{T - 210}. \qquad (11)$$

Полученные из уравнения (10) с применением (11) значения скрытых теплот испарения воды в пределах температур от 0° до 300° C отличаются от опытных [2] не более как на 0.5%.

Таблица 1

Скрытые теплоты испарения воды экспериментальные [2] и вычисленные из уравнения (10)

Температура, °K	b	$T\Delta S$ вычисленные, ккал/моль	$T\Delta S$ опытные, ккал/моль	Расхождения, ккал/моль
275.2	0.01332	10.76	10.74	0.02
280.2	0.01341	10.68	10.69	0.01
298.2	0.0138	10.48	10.51	0.03
318.2	0.01435	10.28	10.3	0.02
373.2	0.0153	9.71	9.71	0.00
423.2	0.01571	9.06	9.09	0.03
473.2	0.0163	8.37	8.35	0.02
523.2	0.01662	7.41	7.38	0.03

Если объем вещества в газообразном состоянии в два или более раз превышает критический объем, то величина $\frac{Rb}{V(V-b)}$ в уравнении (7) составляет не более 20% от величины термического коэффициента давления. Поэтому ошибка при вычислении термического коэффициента давления из уравнения (7), связанная с незнанием точной зависимости величины b от объема и температуры газа, может быть легко уменьшена до 1—2% подбором эмпирической формулы для выражения $\frac{Rb}{V(V-b)}$, в применении к некоторым веществам имеющей вид:

$$\frac{Rb}{V(V-b)} = \frac{A}{(T-T_0)(V^2+C)}\left(\frac{1}{T-T_0} - \frac{0.5}{T}\right), \qquad (12)$$

где T_0 и C—эмпирически определяемые константы.

Из (7) и (12) получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1.5R}{V} - \frac{0.5p}{T} - \frac{A}{(T-T_0)(V^2-C)}\left(\frac{1}{T-T_0} - \frac{0.5}{T}\right). \qquad (13)$$

...ли уравнение газообразного состояния вещества написать в виде:

$$p = \frac{RT}{V} - f(V, T), \tag{14}$$

..., сочетая (13) с частной производной $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T$, полученной при дифференцировании (14), и проведя интегрирование, получим уравнение состояния газа в виде:

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{A_0}{(T - T_0)(V^2 - C)}. \tag{15}$$

...апример, уравнение (13) в применении к водяному пару, имеющее вид:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{0{,}1231}{V} - \frac{0{,}5p}{T} + \frac{1118}{(T - 323)(V^2 + 0{,}0037)}\left(\frac{1}{T - 323} - \frac{0{,}5}{T}\right), \tag{16}$$

...о точности не уступает соответствующему уравнению М. П. Вукаловича ... может быть использовано для вычисления внутренней энергии, энтропии и теплоемкости.

Во всех приведенных выше уравнениях давление измеряется в физических атмосферах и объем — в л / моль.

Уравнение (15), отнесенное к 1 кг водяного пара, имеет вид:

$$p = \frac{0{,}0047053\,T}{V} - \frac{4{,}415}{(T - 323)(V^2 + 0{,}0_4 114)}, \tag{17}$$

...де p — давление в кг / см², V — объем в м³ / кг пара.

Таблица 2

Давление водяного пара при различных объемах и температурах

Температура, °К	Объем, л/кг	Давление в кг/см²: вычислено по уравнению (17)	Давление в кг/см²: по Вукаловичу
603,2	0,015	122,5	122,5
603,2	0,02	103,6	103,5
603,2	0,03	77,3	77,3
673,2	0,01	203,8	203,8
673,2	0,02	127,8	127,8
673,2	0,1	30,4	30,4
773,2	0,01	275,7	275,2
773,2	0,015	201,4	201,4
773,2	0,02	158,1	158,3
773,2	0,1	35,4	35,4

В табл. 2 приведены значения давлений водяного пара при различных объемах и температурах, вычисленные из уравнения (17) и взятые из таблиц М. П. Вукаловича [2]. Расхождения не превышают 0,2%.

ЦНИЛ
Гурьев

Поступила
8. VIII. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, 1945.
2. М. П. Вукалович, Термодинамические свойства водяного пара, 1946.

ВЯЗКОСТЬ СЕРНОГО АНГИДРИДА

А. Г. Амелин, В. В. Илларионов и З. Б. Бородастова

Единственными данными по вязкости серного ангидрида являютс результаты определений Г. П. Лучинского [1], полученные с серным анги ридом, приготовленным путем отгонки его из высокопроцентного олеум Как известно, серный ангидрид является очень гигроскопичным вещес вом, поэтому такой метод приготовления не гарантирует достаточно полно удаления влаги, и это могло повлиять на полученные результаты. Меж тем жидкий серный ангидрид находит широкое применение в лаборато ной и производственной практике, и поэтому было целесообразно повт рить эти определения.

Вязкость серного ангидрида определялась по скорости истечения ег через капилляр в видоизмененном вискозиметре Льюиса для раствор газов в жидкостях [2]. Изменение состояло в том, что в верхней част вискозиметра был припаян буферный отросток, оканчивающийся калиб рованным шариком, емкостью около 10 см³ (рис. 1). Кроме того, вискози метр имел несколько измененную нижнюю часть для ускорения запол нения его при работе*.

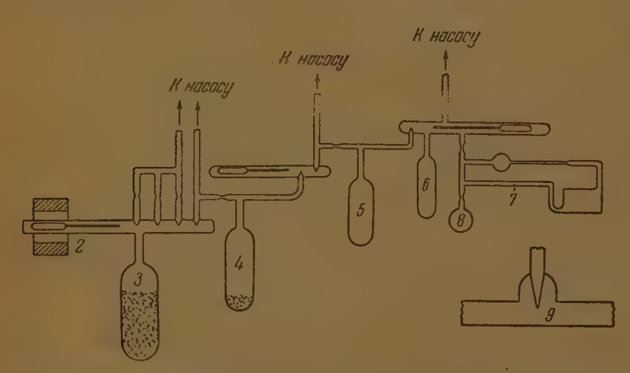


Рис. 1. Схема установки для очистки серного ангидрида.
1 — катушка; *2* — железный стержень; *3*, *4*, *5*, *6* — ампулы; *7* — вискозиметр; *8* — калиброванная ампулка; *9* — капилляр

Определение вязкости производилось с одним и тем же измеренным количеством жидкого серного ангидрида, а ошибка на изменение его объема при нагревании устранялась соответствующим перерасчетом.

Серный ангидрид получался отгонкой из высокопроцентного олеума с добавлением двухромовокислого калия для окисления сернистого ангидрида [3]. Полученный таким образом препарат был достаточно чистым, но содержал около 2% серной кислоты. Для более полной осушки серный ангидрид подвергался тройной перегонке в тщательно высушенной стеклянной запаянной установке, схематически изображенной на рис. 1. Эта установка при помощи тонких запаянных капилляров была разделена на четыре части, в каждой из которых имелось по одной ампуле. Сушка установки проводилась в течение 6 час. при температуре 300° С в термостате при одновременном ее эвакуировании. Вакуум создавался специальной установкой, состоящей из двух

* Устройство нижней части вискозиметра предложено А. С. Ленским.

тно-конденсационных насосов и соответствующей вспомогательной аппаратуры. я проведения процесса осушки все части установки поочередно в местах, отмечен-х стрелками, припаивались к высоковакуумной установке.

Ампула 3 была наполнена смесью серного и фосфорного ангидридов и соединя-ь с высоковакуумной установкой при помощи трех капиллярных отростков. Эта ть установки была предназначена для удаления воздуха, растворенного в серном идриде. Операция состояла в том, что серный ангидрид в ампуле 3 замораживался дким воздухом, а затем магнитным ударником 2 разбивался первый капилляр и истеме создавался вакуум. После этого отросток, в который был впаян этот ка-лляр, переплавлялся, а ампула извлекалась из сосуда Дьюара и нагревалась для плавления серного ангидрида. Затем серный ангидрид снова замораживался, динялся с вакуум-установкой, и эта операция повторялась последовательно три за. После того как следующая часть установки была высушена, магнитным удар-ком 2 разбивался капилляр, разъединявший ампулы 3 и 4, и около $^2/_3$ серного ан-рида перегонялось в ампулу 4. Затем первая часть установки отпаивалась в месте ретяжки, и разбивался следующий капилляр, разъединявший ампулы 4 и 5.

Таким же образом производилась дальнейшая перегонка серного ангидрида лоть до калиброванного шарика вискозиметра.

Наполненный необходимым количеством серного ангидрида вискози-тр отпаивался, жидкость переливалась в его нижнюю часть, и он по-щался в термостат в горизонтальном положении капиллярной трубкой из, вследствие чего серный ангидрид начинал заполнять эту часть при-ра. Когда в ней собиралось достаточное количество жидкости, виско-метр укреплялся в вертикальном положении, и по секундомеру опре-лялось время истечения серного ангидрида, заключенного между двумя тками.

Абсолютная динамическая вязкость вычислялась по известной фор-уле:

$$\eta = K\tau\rho, \quad (1)$$

це η — абсолютная динамическая вязкость, τ — время истечения, ρ — лотность, K — коэффициент пропорциональности.

Для плотности серного ангидрида во всех рас-тах были использованы средние арифметические анные Лихти и Берту [4]. Коэффициент пропор-иональности менялся с температурой вследствие зменения объема перетекающей жидкости, длины радиуса капилляра; он был определен для каж-ой температуры по измерению времени истечения оды по формуле:

$$K = \frac{\eta_{H_2O}}{\rho_{H_2O}\,\tau}. \quad (2)$$

Для вычисления K были использованы значе-ния вязкости и плотности воды, указанные в спра-вочной литературе [4, 5].

В табл. 1 приведены результаты измерений абсолютной динамической вязкости при различных емпературах.

Таблица 1

Экспериментальные данные по вязкости серного ангидрида

Темпера-тура, °С	Вязкость сантипуаз
18,1	2,353
28,85	1,884
28,5	1,597
32,8	1,402
36	1,236
39,5	1,103
42,8	0,995
46,3	0,902
49,6	0,823

Для сопоставления с литературными данными [1], обработанными при помощи уравнения Бачинского [6], нами была проведена такая же обра-ботка, результаты которой представлены на рис. 2. Из данных рис. 2 видно, что наши данные отличаются от литературных и не укладываются на прямую. При этом имеет место кажущийся излом.

Как известно, уравнение Бачинского справедливо в случае неассоцииро-ванных жидкостей. Поэтому мы считаем, что это уравнение не применимо для серного ангидрида, представляющего собой псевдомономолекулярную систему. Жидкая фаза серного ангидрида, повидимому, состоит из молекул

$(SO_3)_3$ и SO_3, находящихся в равновесии. Этот вывод в литературе не подчеркнут, поэтому полученные результаты являются убедительным доказательством существования такого равновесия.

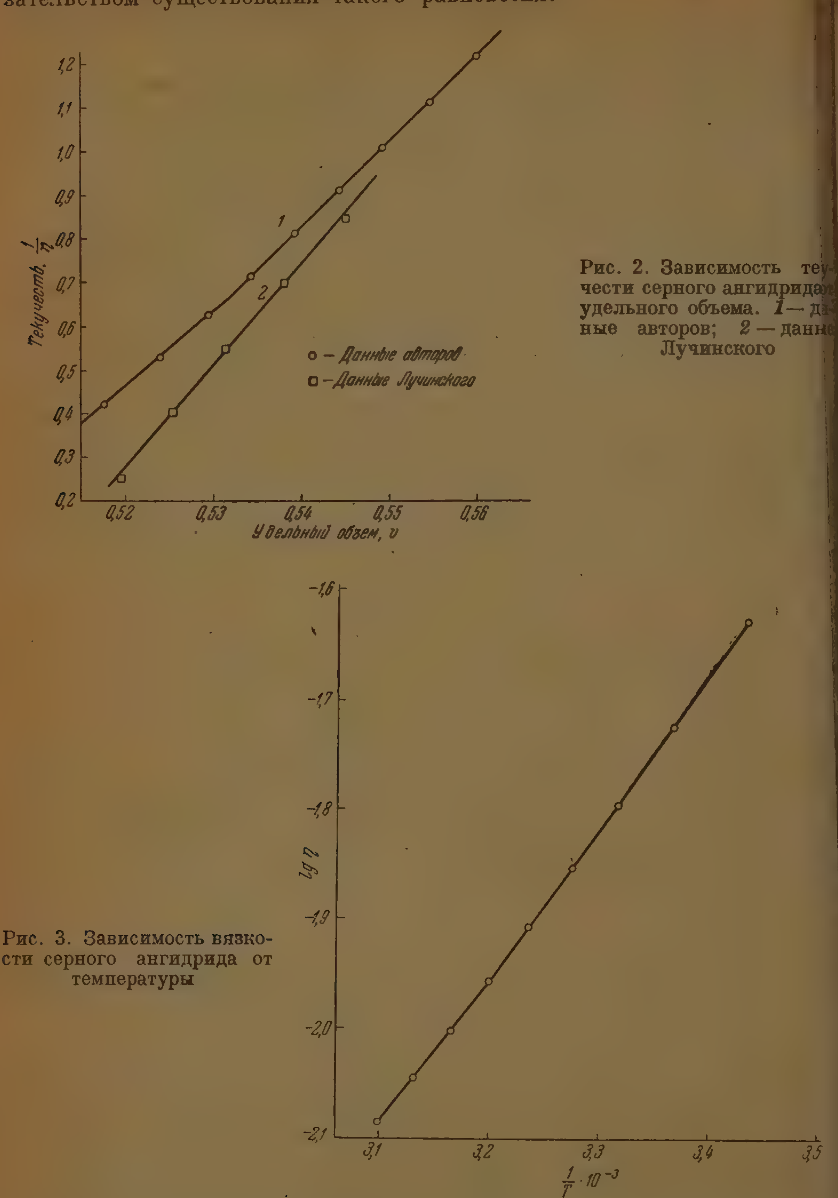


Рис. 2. Зависимость текучести серного ангидрида от удельного объема. 1 — данные авторов; 2 — данные Лучинского

Рис. 3. Зависимость вязкости серного ангидрида от температуры

На рис. 3 приведена зависимость $\lg \eta$ от $\frac{1}{T}$. Экспериментальные точки укладываются на кривую, выражаемую следующим уравнением:

$$\lg \eta = -3,06511 - \frac{630,8638}{T} + \frac{305559}{T^2}, \qquad (3)$$

где η — вязкость, пуаз; T — абсолютная температура.

Уравнение (3) получено обработкой данных, приведенных в табл. 1, эдом наименьших квадратов.

В табл. 2 представлены значения вязкости серного ангидрида в темпе-урном интервале 17—50° С, рассчитанные по уравнению (3).

Таблица 2

Вязкость серного ангидрида в сантипуазах при температуре 17—50° С

0	1	2	[illegible]	4	5	[illegible]	7	8	9
—	—	—	—	—	—	—	2,460	2,364	2,272
2,184	2,101	2,022	1,947	1,876	1,808	1,743	1,681	1,622	1,566
1,512	1,461	1,412	1,365	1,320	1,277	1,236	1,197	1,159	1,123
1,089	1,056	1,024	0,993	0,964	0,936	0,909	0,883	0,868	0,834
0,812	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Полученные нами экспериментальные данные приближенно могли бы ть уложены на две прямые, пересекающиеся при температуре 40,8° С, › соответствовало бы наличию двух жидких фаз серного ангидрида, ібильных при разной температуре. Однако это находится в противоре-ч с весьма тщательными замерам упругости паров серного ангидрида широком температурном интервале, показывающими прямолинейную висимость $\lg p$ от $\frac{1}{T}$.

Последнее соображение делает неприемлемым в данном случае воззре-е С. С. Уразовского [7], согласно которому точкам плавления отдельных лотропических модификаций отвечают изменения физических свойств ідкой фазы, обусловливаемые установлением нового ближнего порядка кидкости. Воззрение С. С. Уразовского неприемлемо также потому, что ика излома прямой отвечает температуре 40,8° С, в то время как темпе-туры плавления стабильных α- и β-модификаций серного ангидрида ответственно равны 16,8 и 32,5° С.

Полученная кривая $\lg \eta$ от $\frac{1}{T}$ наглядно показывает зависимость кон-анты равновесия диссоциации $(SO_3)_3$ от температуры. При этом с повы-нием температуры имеет место снижение величины энергии активации зкости, указывающее на повышение доли мономерной формы серного гидрида в жидкой фазе.

Энергия вязкости серного ангидрида понижается с повышением темпе-атуры от 6696 кал/моль при 18° С до 5750 кал/моль при 50° С и в этом тервале выражается уравнением

$$\varepsilon_в = 7318 - 36{,}365\,t + 0{,}0999\,t^2$$

е $\varepsilon_в$ — энергия активации вязкости, кал/моль; t — температура.

Продолжаемые нами работы по серному ангидриду, в частности работы › определению равновесий в газовой фазе, позволят нам сделать более іределенные выводы о характере жидкого серного ангидрида.

Выводы

1. Определена вязкость серного ангидрида высокой степени осушки температурном интервале 18,1—49,6° С.

2. Показано, что жидкая фаза серного ангидрида является комплекс-ой системой, в которой, повидимому, имеет место равновесие $(SO_3)_3 \rightarrow 3SO_3$, смещающееся с повышением температуры в сторону SO_3.

3. Получены уравнения зависимости вязкости и энергии активаци вязкости серного ангидрида от температуры.

Научный институт по удобрениям
и инсектофунгисидам
Москва

Поступила
12.XII.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Лучинский, ЖФХ, **12**, 280, 1938.
2. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, ОНТИ, 1935.
3. А. Г. Амелин и З. Б. Бородастова, ЖПХ, **25**, № 9, 1949.
4. Т. Э., Спр. физ.-хим. вел., **5**, 1930.
5. Т. Э., Спр. физ.-хим. вел., **10**, 1933.
6. A. Batschinski, Zeit. Physik. Chem., **84**, 64, 1913.
7. С. С. Уразовский и сотр., Журн. физ. хим., **22**, 417, 1948; **23**, 1421, 194
24, 58, 63, 1950.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННОГО МЕТАЛЛА*

С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев и В. А. Дмитриев

В предыдущей работе [2] одним из нас выдвинуто представление о цессе анодного растворения металла, как о процессе закономерного збирательного растворения отдельных элементов поверхности (электро-ристаллизация), относящихся к кристаллической решетке металла. ершенно закономерным следствием такого представления являлось ановление [3] новой характеристики поверхности металла, подвергнутого дному растворению при определенном режиме процесса. Этой новой актеристике предварительно и условно было дано название «текстура вления»; под этим следует понимать не только чисто поверхностное, но известной мере глубинное расположение фигур травления. Текстура вления должна, очевидно, являться причиной целого ряда свойств ерхности металла, как, например, смачиваемость, смазываемость, стание с электролитическими осадками, сопротивление коррозии, ск и другие свойства.

В целях экспериментального обнаружения текстуры травления на днообработанных поверхностях нами были осуществлены опыты анод-о растворения текстурированных образцов массивного металла и обыч-к гальванических осадков [4]. При постановке этих опытов мы исходили следующих соображений. Очевидно, всякое упорядочение в расположе-і кристаллитов, составляющих поверхностные слои металла, должно собствовать наиболее четкому выявлению текстуры травления по ка-чу-нибудь характерному для нее свойству. Одним из таких свойств яется, как уже указано, блеск поверхности металла. Действительно, металлографии известен особый метод определения ориентировки кри-ллитов, так называемый метод максимального блеска [5]. Тамман в свое емя применял этот метод для определения ориентировки медных кри-ллитов на шлифе, протравленном персульфатом аммония. Так как и освещении такого шлифа вся поверхность светилась равномерно и наруживала явление максимального блеска, то следовало сделать пред-тожение, что, кроме видимых фигур травления, на шлифе появились кже многочисленные, очень малые, невидимые при увеличении в 900 раз, также точно ориентированные фигуры.

Таким образом упорядоченное расположение мельчайших фигур трав-ния, текстура травления, обусловливает явление максимального блеска. сюда, очевидно, мы вправе сделать и обратное заключение, что в случае явления поверхностей, дающих эффект максимального блеска, причину о следует видеть в отчетливой текстуре травления, степень совершенства торой должна повышаться с повышением степени совершенства обычной кстуры металла.

Следует, однако, отметить, что для наиболее отчетливого ее выявления обходимо работать с поверхностью, приближающейся к поверхности нокристалла. В этом случае наибольшая точность ориентировки фигур авления даст также и наибольший эффект блеска. Его наличие, а также льшая или меньшая величина, и будет являться критерием оценки тексту-ı травления.

---

* Частично доложено на второй Всесоюзной конференции по теоретической прикладной электрохимии [1].

Известно, что одним из способов приближения структуры поверхн поликристаллита к структуре квази-монокристалла является тексту рование. На этом основании для проверки наших предположений о нал текстуры травления мы избрали случай анодного растворения тексту рованного металла.

При проведении наших опытов необходимо было считаться и с что структура поверхности поликристаллита будет определяться не тол осью текстуры, но и реальной огранкой кристаллов, выходящих на пове ность [6]. К сожалению, проверенных данных о реальной огранке крист лов различных металлов и металлических покрытий мы, видимо, не име за немногими исключениями. К числу таких удачных исключений от сится медь, которая как в компактных кусках, так и в электролитическ покрытиях в основном состоит из октаэдров [7]. В соответствии с э большинство наших опытов, результаты которых публикуются в наст щей статье, поставлены с медью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Анодное растворение меди

В качестве материала применялась прутковая медь. Последующая обрабо образцов производилась различными приемами, обеспечивающими, по литератур данным, наибольшее текстурирование поверхности. Подготовленный образец подв гался анодному растворению в электролитической ванне, содержащей фосфорн кислоту уд. веса 1,55. Ванна имела рабочий объем, равный 1 л. Катоды были из товлены из свинца. Образец подвешивался между двумя катодами на расстоянии 3 с Режимы растворения указаны далее при описании соответствующих опытов.

Определение блеска (зеркального отражения) изучаемых образцов производил на приборе типа рефлексометра с фотоэлементом [8]. Блеск характеризовался усл ными относительными единицами. Точность измерения была вполне достаточн так же как и воспроизводимость величин для образцов, полученных при определе ном режиме.

Опыты с образцами в состоянии отжига

Отжиг образцов производился в атмосфере водорода или вакууме п 800° С в течение 4 час. Образцы для исследования, взятые в виде цилиндр ков длиной около 25 мм, изготовлялись путем распила из медного прут диаметром 10 мм. В целях текстурирования один конец образца ров срубался зубилом. Полученный таким образом текстурированный тор обладал значительным блеском. Торцовая часть образца по месту распил сначала шлифовалась наждачной шкуркой различных номеров, а дал полировалась на фетровом круге с применением пасты «ГОИ» до блеск равнозначного с блеском торца, текстурированного срубанием. Образе после обезжиривания и промывки подвергался анодному растворени в ванне указанного выше состава при следующем режиме: анодная пло ность тока 100 А/дм^2, температура ванны 25° С, напряжение 7 V. Чере небольшие промежутки времени обработки образец извлекался из ванны просушивался и поступал на измерение его блеска. Результаты представ лены на рис. 1.

Как видно из рисунка, блеск поверхности нетекстурированного образц вначале быстро уменьшается (почти в четыре раза), а в дальнейшем, пределах времени опыта (до 9 мин.), остается практически постоянным Визуальное наблюдение указывает на значительное растравливани поверхности образца. Блеск текстурированной поверхности вначале быстр повышается, а в дальнейшем остается почти постоянным.

---

* При участии А. Г. Можановой и А. А. Кузнецова.

Если оба торца (и после распилки, и после срубания) обработать наж-
ной шкуркой 000 и подвергнуть анодному растворению ($D_A = 50$ А/дм², пряжение 3,5 V), то результаты измерения блеска и его изменения времени могут быть представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка, в этих условиях блеск нетекстурированного рца вначале увеличивается (более чем вдвое), а далее уменьшается и рез 6 мин. достигает примерно своих прежних значений. Блеск текстурированной поверхности вначале быстро возрастает (более чем в три раза), далее практически остается постоянным, в пределах времени опыта.

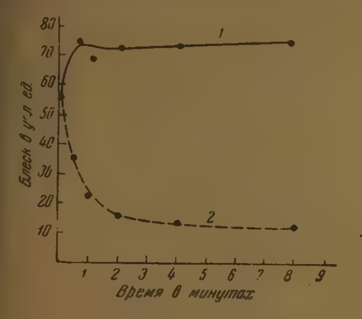


Рис. 1. *1* — сруб, *2* — шлиф

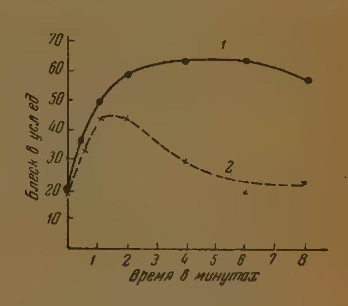


Рис. 2. *1* — сруб, *2* — шлиф

Опыты с образцами в состоянии поставки

Подготовка образцов производилась описанными выше приемами, за сключением отжига. Торцы после распила и срубания обрабатывались аждачной шкуркой 000 и подвергались анодному растворению при плотости тока 100 А/дм² и напряжении 7 V. Результаты измерения блеска и го изменения со временем обработки представлены на рис. 3.

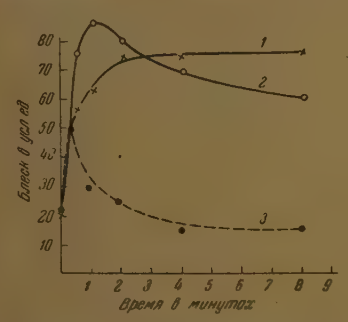


Рис. 3. *1* — продольная поверхность, *2* — сруб, *3* — шлиф

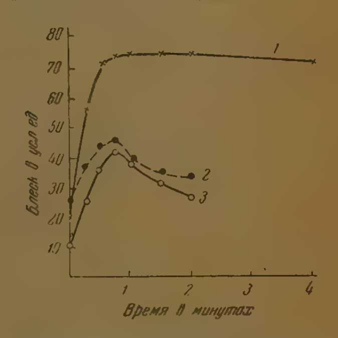


Рис. 4. *1* — глубокая вытяжка, *2* — отжиг и обработка шкуркой, *3* — отжиг

Как видно из рисунка, блеск поверхности нетекстурированного образца сначала быстро повышается (в два с лишним раза), а затем быстро уменьшается почти до исходного значения. Блеск поверхности текстурированного образца сначала резко возрастает (в четыре раза), а затем постепенно уменьшается, далеко не достигая исходных значений.

На рисунке приведены еще данные измерения блеска на продольной поверхности образца, предварительно срезанной на 3 мм и далее отшлифованной наждачной шкуркой 000. Блеск продольной поверхности также быстро возрастает в три с лишним раза, а далее остается постоянным в течение времени опыта.

Убедившись, что текстурирование срубанием торца оказывает оч[ень] большое влияние на условия анодного растворения металла и имен[но] в ожидаемом нами направлении, мы поставили перед собой задачу осуществить текстурирование другими возможными методами.

В соответствии с литературными данными [9] нами были выбраны следующие методы текстурирования: глубокая вытяжка, резание абразивам[и], давление, кручение и электролитическое осаждение.

Опыты с образцами, полученными глубокой вытяжк[ой]

В качестве образцов, текстурированных глубокой вытяжкой, нами бы[ли] использованы гильзы капсюлей-детонаторов. Отжиг образцов производи[л]ся в вакууме при 800° С в течение 4 час. Как текстурированные, так и ото[ж]женные образцы никакой предварительной обработке не подвергались.

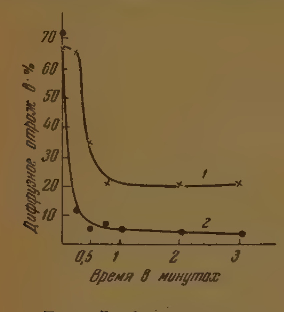


Рис. 5. *1* — отжиг, *2* — глубокая вытяжка

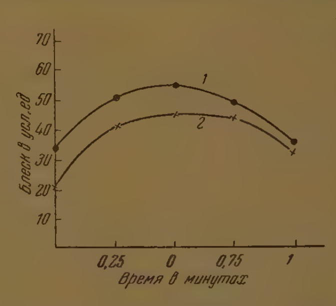


Рис. 6. *1* — обработано 40 раз, *2* — обработано 10 раз

Результаты измерения блеска и его изменения во времени представлены на рис. 4. Как показывают приведенные результаты, текстурирование глубокой вытяжкой сильно влияет на анодную растворимость металла. Блеск текстурированной поверхности возрастает в пять раз и далее остается без изменения в течение времени опыта, в то время как блеск отожженной поверхности вначале повышается, а затем быстро спадает почти до исходных значений. Предварительная обработка отожженной поверхности шкуркой 000 в одном направлении обеспечивает некоторое повышение блеска поверхности после анодной обработки, но с течением времени он также снижается почти до прежних значений.

Аналогичная картина может быть зафиксирована и при помощи измерения фотометром Пульфриха [10]. Результаты измерения диффузного отражения и его изменения во времени для образцов, обработанных в указанных выше условиях, представлены на рис. 5. Как показывают приведенные данные, величина диффузного отражения текстурированного образца вначале резко уменьшается и продолжает уменьшаться и далее, но значительно меньше. Величина диффузного отражения нетекстурированного образца снижается во времени и медленнее и значительно меньше, а в дальнейшем остается постоянной.

Опыты с образцами, полученными резанием

Образцы, текстурированные резанием абразивами, изготовляли ь из отожженной медной пластинки путем обработки наждачной шкуркой 000. Обработка шкуркой велась в одном направлении под определенным грузом переменное число раз. Результаты измерения блеска и его изменения во времени представлены на рис. 6.

Опыты с образцами, полученными давлением

Образцы, текстурированные давлением, изготовлялись из прутковой меди диаметром 22 мм, предварительно подвергнутой отжигу. В торцовую часть образца вдавливался стальной шарик диаметром 10 мм; глубина лунки 5 мм. Перед анодным растворением поверхность образца обрабатывалась шкуркой 000. Текстурированная (лунка) и нетекстурированная часть поверхности после анодной обработки отчетливо различаются по качеству поверхности.

Опыты с образцами, полученными кручением

Образцы, текстурированные кручением, изготовлялись из прутковой меди диаметром 10 мм. Пруток длиной в 150 мм из отожженного материала подвергался кручению до разрыва (17 оборотов). Вблизи места разрыва образец распиливался. Оба торца, текстурированный и нетекстурированный, обрабатывались шкуркой 000 и подвергались анодному растворению. Текстурированная поверхность получила отчетливый блеск, тогда как нетекстурированная поверхность становилась матовой.

Опыты с образцами, полученными электролитическим осаждением

Текстурированные электролитические медные осадки получались следующим методом. Пластина из прокатанной меди тщательно полировалась механически и далее на нее осаждался никелевый слой толщиной около 2 μ. Никелевый осадок подвергался механической полировке до зеркального блеска и выдерживался далее в 5% растворе хромового ангидрида. На такую тщательно подготовленную поверхность осаждалась медь из кислых ванн, с различным содержанием свободной серной кислоты. Известно [11], что текстура получающихся осадков тем совершеннее, чем кислее раствор. При визуальном наблюдении таких образцов, подвергнутых анодному растворению, при обычном режиме их поверхность во всех случаях имела следы травления и не обладала эффектом блеска. Но при рассматривании той же поверхности в четырех (попарно перпендикулярных) направлениях она обнаруживала явление максимального блеска.

Анодное растворение латуни

В целях возможного расширения и уточнения полученных нами результатов были поставлены опыты анодного растворения текстурированной α-латуни. Образцы для исследования изготовлялись из листовой латуни.

Очевидно, что полученный нами материал был уже в значительной мере текстурирован прокаткой его в листы. Отжиг материала производился при температуре около 750° С в вакууме в течение 4 час. Анодное растворение образцов производилось в ванне, содержащей фосфорную кислоту уд. веса 1,5. Плотность тока 50 А/дм^2, температура 25° С, напряжение 4,5 V.

Результаты измерения блеска и его изменений в процессе растворения представлены на рис. 7.

Приведенные результаты показывают, что блеск поверхности отожженной латуни в начале процесса несколько возрастает и далее остается постоянным в пределах времени опыта. Блеск исходной текстурированной поверхности почти в два раза выше, чем у исходной, отожженной поверхности. В первые же моменты процесса он резко возрастает в три с лишним раза и далее остается постоянным в пределах времени опыта.

Влияние текстурирования отожженной поверхности на ее блеск пр-ставлен на рис. 8. Текстурирование производилось тремя методами: п-скабливанием поверхности шабером, обработкой ее наждачным кругом и обработкой наждачной шкуркой. Как показывают данные, приведенн

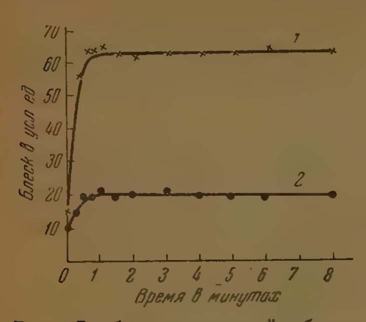


Рис. 7. *1* — прокатанный образец, *2* — отожженный

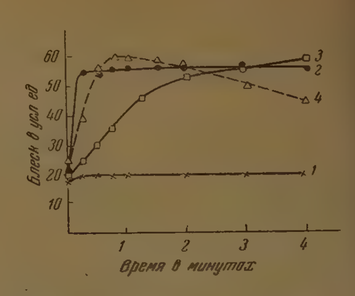


Рис. 8. Обработка: *1* — отжиг, *2* — шабер, *3* — наждачный круг, *4* — наждачная шкурка

на рисунке, проскабливание шабером приводит к значительному возра-станию блеска поверхности после анодного растворения, так же как обработка ее наждачным кругом и наждачной шкуркой.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты, как нам кажется, полностью подтверждают справедливость высказанного нами представления о структуре поверхности металла обработанной анодно; на ней, действительно, обнаружились тек-стуры анодного травления. Во всех случаях анодного растворения тексту-рированной поверхности нами обнаружено значительное, а в ряде случаев даже и исключительно большое повышение степени блеска этой поверх-ности. Как уже указано выше, причину этого следует видеть в отчетливой текстуре травления, степень совершенства которой должна повышаться и как мы видим, повышается с увеличением степени совершенства обычной текстуры металла.

Как уже указано выше, при различных методах механической обра-ботки металла (резание, холодная штамповка, прокатка, вытяжка и др.) получается материал с текстурой различной степени совершенства. Сте-пень совершенства текстуры определяется характером и режимом процесса деформации; степень совершенства текстуры тем больше, чем больше де-формация (направленная).

Как известно, деформация металла, вызываемая механической обра-боткой, происходит по следующей схеме: скольжение срезаемого металл идет по определенным плоскостям кристаллов (например, для меди п преимуществу по плоскости октаэдра); когда данная плоскость оказывает-ся «изношенной», кристалл поворачивается в такое положение, при кото-ром ее может заменить следующая плоскость. Так происходит до тех пор пока все возможные положения не окажутся исчерпанными. Таким обра-зом механическая обработка приводит к тому, что на поверхность «выхо-дят» определенные грани кристаллов. Степень совершенства ориентировки кристаллов (текстура) и глубина ее находятся в зависимости от характер процесса деформации.

Обработка срубанием обеспечивает текстурирование поверхности п оси октаэдра с текстурой высокой степени совершенства [12]. Учитывая что реальные кристаллы меди имеют форму октаэдра, мы должны принять что поверхность срубленного торца будет заполнена гранями октаэдр

. е. будет обеспечено максимальное упорядочение структурных элементов верхности, необходимое для четкого проявления текстуры анодного авления и связанного с ней повышения блеска поверхности. Результаты ытов, представленные на рис. 1, показывают значительное возрастание еска поверхности срубленного торца; между тем блеск нетекстурированного или мало и неглубоко текстурированного торца, полученного спиливанием с последующей шлифовкой и полировкой, быстро уменьшается за счет растравливания разнообразных и хаотично расположенных руктурных элементов поверхности.

Если торец, полученный распиливанием, дополнительно обработать куркой, в результате чего достигается известное текстурирование поерхности, то это не замедлит сейчас же сказаться на результатах анодэго растворения, о чем убедительно свидетельствуют данные, приведеные на рис. 2 и 3. Обработка шкуркой вначале повышает блеск поверхости, не надолго, текстурирование шкуркой имеет относительно малую лубину и уже через 1—2 мин. текстурированный слой растворяется и ачинается анодное травление хаотично расположенных структурных лементов.

Продольный срез медного прутка (в состоянии поставки) представляет текстуру протяжки с осью текстуры [13], параллельной оси прояжки. В этом случае на поверхность выходят грани октаэдра. При аноде ом растворении продольного среза мы не получаем слоев металла с какойибо иной осью текстуры или с хаотичным расположением кристаллитов, і в этом случае блеск по достижении определенных значений остается юстоянным. Однако текстура протяжки оказывается менее совершенной, ıем текстура сруба, и поэтому блеск продольного среза после анодной обработки всегда ниже блеска срубленного торца, как это и следует из данных, приведенных на рис. 3.

Глубокая вытяжка также является радикальным средством текстурирования. В этом случае на поверхность, очевидно, также выходят грани октаэдра, и она обладает повышенной способностью к закономерному растворению. Кривые изменения блеска, представленные на рис. 4, показывают резкое увеличение коэффициента отражения в первую же минуту обработки. Поскольку глубина текстурированного слоя в данном случае весьма значительна и соизмерима с толщиной материала образца, то и блеск остается практически постоянным при анодной обработке в течение всего времени опыта. Отжиг уничтожает текстуру и снижает способность к закономерному растравливанию, а следовательно, и к образованию блестящей поверхности. Обработкой шкуркой можно восполнить утерянную текстуру, но только отчасти и в случае непродолжительного травления.

В свете вышеприведенного обсуждения становятся понятными и закономерными результаты анодного растворения образцов, подготовленных резанием абразивами, давлением и кручением. Особенно показательным является опыт с образцом, подготовленным кручением. В данном случае ось текстуры (111) параллельна продольному направлению кручения, и, следовательно, необходимый нам выход плоскостей октаэдра на поверхность будет иметь место только в торцовой части образца.

В случае электролитических медных осадков, полученных из кислых ванн, кристаллы медного осадка представляют собою октаэдры с осью текстуры (001), направленной перпендикулярно плоскости электрода; следовательно, кристаллы электролитического медного осадка выходят на поверхность катода телесными углами октаэдра. Поэтому после анодной обработки таких образцов их коэффициент отражения должен быть значительно ниже, чем коэффициент отражения механически текстурированных образцов, где поверхность заполнена плоскостями октаэдра. Результаты опытов, описанных выше, вполне подтверждают это положение. Однако кажущаяся растравленной при наблюдении в одном направлении поверхность аноднообработанного медного электролитического осадка,

при наблюдении под некоторыми углами должна обнаруживать явле[illegible] максимального блеска. Это будут, очевидно, те четыре угла (в двух взаи[illegible] но перпендикулярных направлениях), которые отвечают углам накло[illegible] плоскостей октаэдра. Это предположение также полностью оправдывае[illegible] опытами, результаты которых изложены выше и которые являются, [illegible] нашему мнению, решающими для развиваемой теории.

Подводя итоги обсуждения описанного выше экспериментального м[illegible] териала, можно сформулировать одно общее заключение. Теперь сов[illegible] шенно очевидно, что подбор условий анодного растворения металла д[illegible] получения какого-нибудь одного определенного результата, наприм[illegible] максимально блестящей поверхности, зависит от большей или меньш[illegible] кристаллографической однородности этой поверхности. Чем более кр[illegible] сталлографически однородна поверхность, тем шире так называемый р[illegible] бочий интервал условий, в котором получается желательный результа[illegible] и, наоборот, чем большее число разнообразных кристаллографически[illegible] элементов выходит на поверхность, тем уже становится диапазон услови[illegible] получения необходимого результата, так как условия поляризации [illegible] различных кристаллографических гранях и других элементах могут оче[illegible] резко отличаться. Подобрав необходимый режим для некоторых из ни[illegible] в отношении других мы окажемся в совершенно неподходящих условия[illegible] Кристаллографически однородная поверхность менее чувствительна к и[illegible] менениям режима, чем кристаллографически неоднородная.

Таким образом, мы можем сформулировать первое правило процесс[illegible] электродекристаллизации металла: направление электродекристаллиза[illegible] ционного процесса определяется степенью кристаллографической (физиче[illegible] ской) однородности поверхности, подвергнутой анодному растворению[illegible]

ВЫВОДЫ

1. Разработан прием экспериментального доказательства наличия тек- стуры травления на поверхности металла, подвергнутого анодному рас- творению.

2. Показана исключительная роль текстурирования металла в процессе его анодного растворения.

3. Сформулировано общее правило, определяющее направление про- цесса анодного растворения металла, как процесса его электродекристал- лизации.

Академия Наук СССР
Казанский филиал
Химический институт им. акад. А. Е. Арбузова

Поступила
28.II.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электро- химии, Киев, 1949, стр. 80.
2. Г. С. Воздвиженский, ДАН СССР, 59, 1587, 1948.
3. Г. С. Воздвиженский, Журн. техн. физ., 3, 1948.
4. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев, ДАН СССР, 65, 697, 1949.
5. Г. Тамман, Металловедение, 1935, стр. 118.
6. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, ОХН, 5—6, 1175, 1938.
7. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. I, 1937, стр. 30.
8. Г. Шмальц, Качество поверхности, 1941.
9. Р. Глокер, Рентгеновские лучи и испытание материалов, 1932, стр. 300. Е. Шмид и В. Боас, Пластичность кристаллов, 1938, стр. 266.
10. В. И. Лайнер, Электролитическая полировка и травление металлов, 1947, стр. 48.
11. С. М. Кочергин, Журн. техн. физ., 16, 1325, 1946.
12. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. III, 1944, стр. 289.
13. Ч. Баррет, Структура металлов, 1948.

ГОНИОМЕТРИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ 1, 3, 8-ТРИНИТРОНАФТАЛИНА

Г. А. Гольдер и М. М. Уманский

Настоящая работа является продолжением серии исследований, прово-имых рентгеновской лабораторией, различных изомеров динитронафта-инов [1—3] и других производных нафталина.

Кристаллы 1,3,8-тринитронафталина были получены медленным испа-рением из слабого раствора в ацетоне. Кристаллы представляют собой етко ограненные пластинки, на которых хорошо выявляются три пина-оида **m, n, l** и призма *SS* (рис. 1).

Измерениями, проведенными на двукружном гониометре, определены глы между нормалями к граням: *mS* — 64° 10′; *mn* — 70° 00′; *ml* — 124° 48′; *S* — 51° 40′; *nl* — 54° 48′.

Результаты гониометрических измерений представлены на рис. 2, где оказана гномостереографическая проекция кристалла, изображенного на ис. 1.

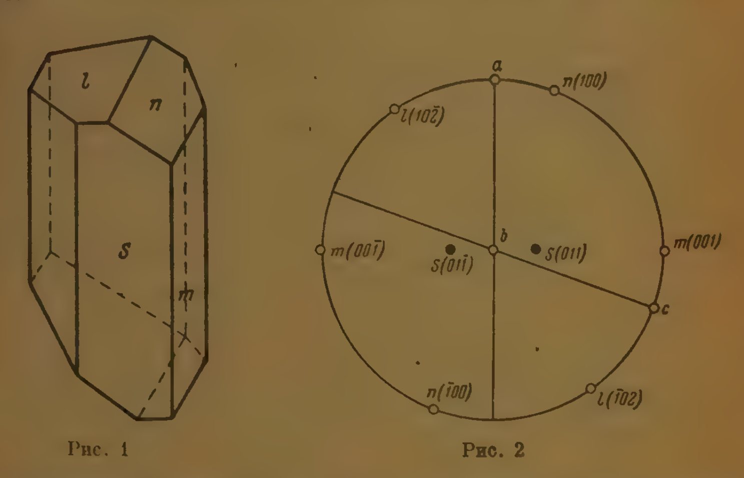


Рис. 1 Рис. 2

Таким образом, можно считать, что кристаллы 1,3,8-тринитронафта-лина относятся к классу C_{2h} — 2 / *m* моноклинной сингонии. Оси кристалла выбраны следующим образом:

ось *a* — ось зоны *m* {001}, *S* {011};
ось *b* — ось зоны *m* {001}, *n* {100}, *l* {102};
ось *c* параллельна пинакоидам *n* {100}; угол β = 110°.

Съемкой лауэграмм по трем осям *a*, *b*, *c* обнаружено наличие плоскости симметрии и перпендикулярной к ней оси второго порядка, что подтверждает принадлежность кристалла 1,3,8-тринитронафталина к моноклинной сингонии.

Из рентгенограммы вращения вокруг осей *a* и *c*, рентгенограммы колебания около оси *b*, снятых на медном излучении в камере РКВ [4],

а также из серии снимков в камере фотографирования обратной решет(КФОР) были определены размеры элементарной ячейки:

$$a = 8{,}42\ \text{Å};\ b = 7{,}60\ \text{Å},\ c = 17{,}0\ \text{Å};\ \beta = 110°.$$

Из пикнометрического определения плотности $\sigma_п = 1{,}75 \pm 0{,}03$, проведенного научным сотрудником рентгеновской лаборатории В. П. Глушвой, было определено число молекул в элементарной ячейке $N =$ Рентгенографическое определение плотности $\sigma_р = 1{,}72$.

Из рентгено-гониометрических снимков в гониометре Вайссенбернулевой и первой слоевых линий вращением вокруг оси b и в камеКФОР нулевых и первых слоевых линий вокруг оси b на медн излучении и вокруг оси a на медном и молибденовом излучениях устновлен следующий закон погасания интерференций: присутствуют в интерференции типа hkl, при различных комбинациях h, k и l интерфренции типа hol присутствуют только при $k = 2n$, а интерференции тиі oko только при $k = 2n$. Этим однозначно определяется [5] принадлежност кристалла 1, 3, 8-тринитронафталина к пространственной группе $C^5_{2h} - P2_1/$ Хотя молекула 1, 3, 8-тринитронафталина лишена центра симметри кристаллы обладают центром симметрии.

Выводы

1. Кристаллы 1, 3, 8-тринитронафталина на основании гониометрически и рентгенографических измерений относятся к классу $C^5_{2h} - P2_1/C$ моноклинной сингонии.

2. Размер осей элементарной ячейки: $a = 8{,}42$ Å, $b = 7{,}60$ Å, $c = 17{,}0$ Å $\beta = 110°$. Пикнометрическая плотность $\sigma_п = 1{,}75$. Рентгенографическа плотность $\sigma_р = 1{,}72$.

3. Закономерности погасания интерференции, hkl присутствуют все hol только при $l = 2n$, oko только при $k = 2n$, однозначно определил пространственную группу $C^5_{2h} - P2_1/C$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3. IV. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов и М. М. Уманский, Журн физ. хим., **21**, 225, 1947.
2. Г. С. Жданов, М. М. Уманский, Журн. физ. хим., **21**, 523, 1947.
3. Е. А. Шугам, М. М. Уманский, Г. С. Жданов, Журн. физ. хим. **23**, 3, 1949.
4. Ю. А. Багаряцкий и М. М. Уманский, Заводская лаборатория, **14**, 693, 1948.
5. Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, ЖЭТФ, **15**, 709, 1945.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АММИАКА

I. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ НА ОСМИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

С. Л. Киперман и В. Ш. Грановская

В ранее опубликованных работах [1—5] было показано, что кинетика синтеза аммиака на ряде катализаторов описывается уравнением:

$$\omega = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}} \right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}} \right)^{1-\alpha}. \tag{1}$$

В этом уравнении ω — скорость реакции, P_{NH_3}, P_{H_2} и P_{N_2} — парциальные давления компонентов газовой смеси, k_1, k_2 и α — постоянные, причем

$$\frac{k_1}{k_2} = K^2, \tag{2}$$

где K — константа равновесия

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3. \tag{3}$$

Уравнение (1) выведено М. И. Темкиным и В. М. Пыжевым в предположении, что скорость реакции определяется скоростью активированной адсорбции азота, количество которого на поверхности обусловлено равновесием с аммиаком и водородом в газовой фазе [1]. При этом азот адсорбируется в области «средних заполнений поверхности». Под областью средних заполнений понимается такая область равновесных давлений адсорбирующегося газа, при которых наиболее активные места неоднородной поверхности практически полностью заняты, а наименее активные места — практически свободны. Каждое место неоднородной поверхности может быть охарактеризовано величиной b, называемой М. И. Темкиным и В. Г. Левичем [6] «упругостью десорбции». Эта величина связана с теплотой адсорбции ε соотношением:

$$b = Be^{-\frac{\varepsilon}{RT}}, \tag{4}$$

где B — постоянная, RT — произведение газовой постоянной на абсолютную температуру. Для области средних заполнений имеет место неравенство

$$b_0 \ll p \ll b_1,$$

где p — равновесное давление (или летучесть) адсорбированного газа, в нашем случае — азота, величины b_0 и b_1 относятся соответственно к наиболее и наименее активным местам поверхности. Одним из авторов [5] было показано, что уравнение (1) может выполняться и при значительной адсорбции водорода, которая не учитывалась в первоначальном выводе уравнения. Детальное рассмотрение указанного уравнения приводит к заключению [4], что оно должно быть справедливо при не очень большом удалении от равновесия, т. е. для прямой реакции — при не очень малом, по сравнению с равновесным, содержании аммиака в газе. Если содержание аммиака в газовой фазе значительно меньше равновесного, количество азота на поверхности катализатора будет мало, отвечая области малых заполнений.

В области малых заполнений $p \ll b_0$, поэтому при некотором значении p, обусловленном определенным содержанием аммиака в газе, должен осуществляться переход от средних заполнений поверхности к малым. При каком содержании аммиака в газе будет осуществляться указанный переход, зависит от величины теплоты адсорбции азота, определяющей, в свою очередь, величину b_0.

В области малых заполнений поверхности скорость синтеза аммиака, при сохр- нении остальных предположений, указанных выше, должна отвечать следующе- уравнению [4]:

$$\omega = k_1 P_{N_2} - k_2 \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}}.$$

Таким образом, теория предсказывает, что на одном и том же катализаторе поряд- реакции синтеза аммиака должен меняться, и, в зависимости от условий, кинети- должна описываться различными уравнениями скорости реакции. Это предполож- ние экспериментально не проверялось.

Кинетика реакции синтеза аммиака на осмии ранее не изучалась. Габер и Л- Россиньоль [7] исследовали активность этого катализатора при высоких температура- Имеющиеся в литературе данные [8, 9] указывают на наличие активированной адсорб- ции азота на осмии при температуре выше 200° С и на необходимость учета значи- тельной адсорбции водорода.

Изучение кинетики синтеза аммиака на осмиевом катализаторе было нам- предпринято с целью расширения экспериментального материала и проверк- основных положений теории. Это представляло интерес также в связи - изученной ранее одним из авторов [5] кинетикой синтеза аммиака н- рутении.

Методика эксперимента

Кинетика синтеза аммиака изучалась динамическим методом при атмо- сферном давлении.

Описание прибора. Стехиометрическая азотоводородная смесь получалась разложением синтетического аммиака на железной сетке в кварцевой трубке при 1000° С. Полученная смесь проходила через склянку с серной кислотой (1 : 1), реометр и, далее, в опытах с изменением состава газа обогащалась азотом или водородом, прошедшими предварительную очистку. Для предварительной очистки газы проходили через раствор плюмбита натрия, хлоркальциевые колонки, трубки с медными стружками, нагретыми до 400° С, трубки с медью, нанесенной на кизельгур по рецепту Майера и Ронге [10], и омедненным углем, нагреваемые до 250° С. Далее азотоводородная смесь проходила через склянки с серной кислотой (в которые для увеличения поверхности поглощения были впаяны стеклянные фильтры) и трубки с едким кали (приготовлен засасыванием химически чистого расплавленного едкого кали в стеклянные трубки с последующим измельчением). Затем газовая смесь поступала на никелевый и палладиевый форконтакты при температуре 450° С и вновь осушалась серной кислотой и едким кали. Окончательная очистка достигалась прохождением газа через ловушку, помещенную в жидкий воздух. Очищенная исходная смесь поступала в кварцевый реакционный сосуд с змеевиком и впаем для термопары. Избыточное давление в системе контролировалось по ртутному манометру после реакционного сосуда. Образовавшийся аммиак поглощался в двух склянках с титрованным раствором серной кислоты, после чего азотоводородная смесь проходила через газовые часы. Манометрической жидкостью для реометров служил дибутилфталат, откачанный в вакууме при температуре 250° С в течение 12 час. до давления 10^{-5} мм рт. ст. Реометры калибровались соответствующими газами по газовым часам, точность которых проверялась калибровкой их по методу вытекания воды из газометра. Температура контролировалась серебро-константановой термопарой компенсационным методом при помощи потенциометра «ПП». Термопара калибровалась по точкам плавления металлов и эвтектическим точкам бинарных смесей солей. Измерения температуры по потенциометру производились с точностью $\pm 0{,}025$ mV, что соответствует $\pm 0{,}37$°С; колебания температуры во время опыта не превышали ± 1°.

Для получения катализатора невысокой, но стабильной активности использован рецепт Пааля и Амбергера [11]. В реакционный сосуд загружалось 2 см³ катализатора, нанесенного на очищенный силикагель, весом 1,63 г. Восстановление проводилось азотоводородной смесью при медленном повышении температуры до 450° С. Окончательное восстановление проводилось до постоянной активности при температуре 475° С.

В течение всей работы катализатор непрерывно находился в атмосфере азотоводородной смеси.

Изучалась зависимость выхода аммиака при атмосферном давлении от объемной скорости, состава смеси и температуры. Каждый опыт проводился не менее двух раз при одинаковых условиях. Выход аммиака

еделялся после прохождения не менее 20 л газовой смеси. Постоян- активности катализатора в опытах при данной температуре периоди- ки контролировалось измерением выхода аммиака при стандартной емной скорости, в большинстве случаев после каждого опыта. При еходе от одной температуры к другой активность катализатора меня- ь, поэтому определение энергии активации проводилось, как описано ее [2]. Равновесные выхода аммиака рассчитывались по Ларсону и жу [12].

Результаты опытов

Кинетические измерения проводились при температурах 420, 450, 475, , 550, 575, 600° С, различных объемных скоростях и составах газовой си. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

нетика синтеза аммиака на осмиевом катализаторе при 1 атм, $P_{H_2} : P_{N_2} = 3 : 1$.

пе- ура °C	Объемная скорость V час$^{-1}$	Выход NH_3, в объемных %	Относительный выход x	$k \cdot 10^{-3}$ выч. по уравн. (7)	$k \cdot 10^{-3}$ выч. по уравн. (9)
20	7150	0,0141	0,044	—	0,32
	14300	0,0080	0,025	—	0,35
	33850	0,0041	0,013	—	0,43
	61150	0,0018	0,006	—	0,34
	62650	0,0017	0,005	—	0,34
50	10700	0,0272	0,124	—	1,3
	13700	0,0221	0,101	—	1,3
	14150	0,0213	0,097	—	1,3
	29150	0,0121	0,055	—	1,6
	57200	0,0059	0,027	—	1,5
	60250	0,0056	0,026	—	1,5
	78200	0,0046	0,021	—	1,6
75	6000	0,1021	0,623	—	—
	23100	0,0315	0,192	—	—
	44250	0,0199	0,121	—	5,4
	54500	0,0174	0,106	—	5,2
	73000	0,0139	0,085	—	6,0
	74250	0,0134	0,082	—	6,4
	108000	0,0098	0,060	—	6,5
	111750	0,0096	0,058	—	6,5
500	9450	0,081	0,649	2,5	—
	13450	0,071	0,564	2,5	—
	28400	0,047	0,378	2,1	—
	57800	0,026	0,216	—	1,2
	71000	0,024	0,191	—	1,4
	98000	0,018	0,145	—	1,4
550	9000	0,069	0,904	(7,6)	—
	23600	0,044	0,584	4,8	—
	46625	0,032	0,415	4,4	—
	63900	0,027	0,356	4,3	—
	81200	0,023	0,301	3,8	—
600	15300	0,044	0,908	(13,5)	—
	25250	0,029	0,597	5,5	—
	64600	0,020	0,412	5,9	—
	68200	0,019	0,398	5,8	—
	88000	0,017	0,348	5,7	—
	122100	0,013	0,269	4,6	—

В табл. 2 приведены результаты двух серий опытов по определению зависимости скорости реакции от температуры. В табл. 3 представлены данные опытов, проведенных с различным содержанием азота и водорода.

Таблица 2

Кинетика синтеза аммика на осмиевом катализаторе при атм, $P_{H_2} : P_{N_2} = 3:1$

Объемная скорость V час$^{-1}$	t°C	Выход NH_3 в объемных %	Относительный выход x	k выч. по уравн. (7)	k выч. по уравн. (9)
21000	450	0,0171	0,078	—	$1,64 \cdot 10^3$
	400	0,0044	0,010	—	$2,10 \cdot 10^2$
	450	0,0158	0,072	—	$1,49 \cdot 10^3$
	400	0,0044	0,010	—	$2,10 \cdot 10^2$
65600	600	0,0195	0,398	$5,68 \cdot 10^3$	—
	575	0,0180	0,299	$3,07 \cdot 10^3$	—
	600	0,0203	0,414	$6,07 \cdot 10^3$	—
	550	0,0159	0,209	$1,45 \cdot 10^3$	—
	600	0,0180	0,364	$4,59 \cdot 10^3$	—

Таблица 3

Кинетика синтеза аммиака на осмиевом катализаторе при 1 атм и 450 °С

$P_{H_2} : P_{N_2}$	Объемная скорость V час$^{-1}$	Равновесный выход NH_3 в объемных %	Выход NH_3 в объемных %	Относительный выход x	$k \cdot 10^{-2}$ выч. по уравн. (8)
11	30175	0,171	0,0012	0,0068	4,85
3	28150	0,219	0,0022	0,0102	2,88
1	29850	0,169	0,0045	0,0268	3,08
0,64	31200	0,128	0,0065	0,0506	3,81

Обсуждение результатов

Для интерпретации кинетических данных, приведенных в таблицах, воспользуемся данным ранее [2] соотношением между выходом аммиака P_{NH_3} и объемной скоростью V, справедливым, если выполняется уравнение (1) и выход аммиака мал по сравнению с равновесным:

$$- \lg P_{NH_3} = \text{const} + \frac{1}{1+2\alpha} \lg V. \qquad (6)$$

Откладывая на логарифмическом графике данные табл. 1 для температур 550 и 600° С, получаем прямые, наклон которых отвечает значению $\alpha = 0,5$ (рис. 1). Следовательно, кинетика реакции при температуре 550 и 600° С описывается уравнением (1) со значением $\alpha = 0,5$. Из тех же данных вычислены значения констант скорости k по уравнению (1). Интегрирование этого уравнения при давлениях, порядка атмосферного и более низких, для $\alpha = 0,5$, дает [1]:

$$k = -0,5\,\gamma^{1,5} V P^{0,5} \ln(1 - x^2), \qquad (7)$$

k — величина, пропорциональная константе k_2 из уравнения (1) и
ятно пропорциональная абсолютной температуре, $\gamma = \frac{P_{H_2}}{0{,}75\,P}$; P —
ее давление, x — относительный выход, причем

$$x = \frac{P_{NH_3}}{(P_{NH_3})_{\text{равновес.}}}.$$

Вычисленные значения констант для 550 и 600° C приведены в пред-
леднем столбце табл. 1. Как видно, в значительном интервале изме-
ия объемных скоростей эти константы сохраняют удовлетворительное

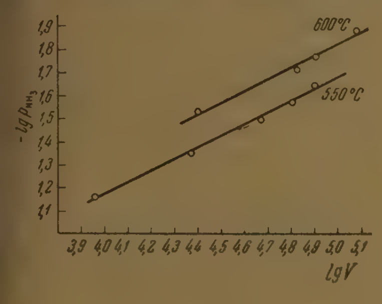


Рис. 1

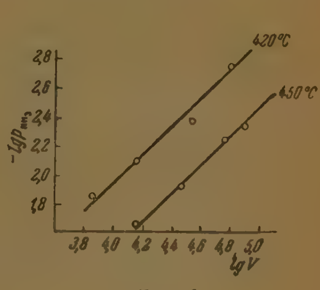


Рис. 2

стоянство. Полученный результат согласуется с данными Габера и Ле-
ссиньоля [7], которые, как было показано [4], описываются уравнением
) с $\alpha = 0{,}5$.

Откладывая на логарифмическом графике результаты опытов при 420
450° по данным табл. 1, получаем прямые, наклон которых отвечает
ачению $\alpha = 0$ (рис. 2).

Интегрирование уравнения (1) в общем виде для случая, когда можно
енебречь изменением объема при реакции, приводит к выражению [2]:

$$k = \gamma^{1{,}5}(4 - 3\gamma)^{\alpha - 0{,}5} P^{\alpha} V \int_0^x \frac{x^{2\alpha}}{1 - x^2}\,dx, \tag{8}$$

оторое при $\alpha = 0$, $\gamma = 1$ и $x \ll 1$ переходит в уравнение:

$$k = Vx. \tag{9}$$

ычисляя значения констант скорости k по уравнению (9), получаем
еличины, представленные в последнем столбце табл. 1. Из таблицы вид-
о, что константы обнаруживают удовлетворительное постоянство при зна-
ительном изменении времени контакта. Таким образом, в данном случае
праведливо уравнение (1) при $\alpha = 0$. Следует указать, что значение $\alpha = 0$
для уравнения (1) может иметь место лишь формально, поскольку вы-
вод этого уравнения предполагает, что $0 < \alpha < 1$ [13]. Значение $\alpha = 0$
указывает, что аммиак и водород не входят в кинетическое уравнение.
Существенно, что в опытах при 420 и 450° C относительные выходы ам-
миака весьма незначительны: содержание аммиака в газе меняется от 4
до 0,5% от равновесного при 420° C и от 12 до 2% от равновесного
при 450° C. На рис. 3 отложены в логарифмических координатах резуль-
таты, приведенные в табл. 1 для температуры 500° C. Как видно из
рисунка, для больших относительных выходов — 0,65 ÷ 0,38 мы имеем
$\alpha = 0{,}5$, а для относительных выходов 0,21 ÷ 0,14 имеет место изгиб

прямой, указывающий на постепенное изменение порядка реакции в табл. 1, для температуры 500° С, первые три константы, рассчитанные по уравнению (1) для $\alpha = 0,5$, сохраняют удовлетворительное постоянство в пределах ошибок опытов. Последние три константы для той же температуры вычислены по уравнению (9). В области, где порядок реакции меняется, константы не рассчитывались.

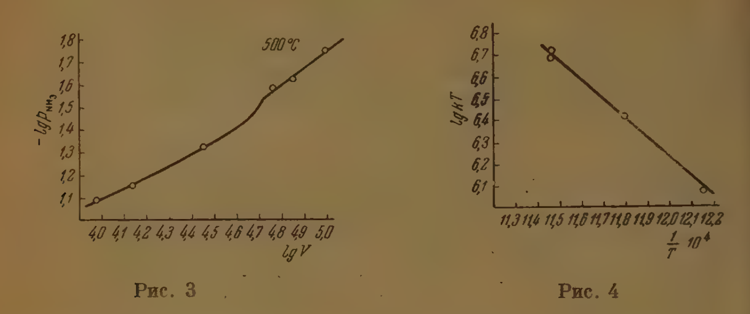


Рис. 3 Рис. 4

Результаты, полученные для 475° С, приведенные в табл. 1, также отвечают значению $\alpha = 0$ для малых относительных выходов (0,12 и ниже). Константы, рассчитанные по уравнению (9) для 475°, сохраняют удовлетворительное постоянство. Таким образом, при переходе от температур 550—600° С к 450—420° С и уменьшении содержания аммиака в газовой фазе, обусловливающем изменение степени покрытия поверхности азотом, кинетика реакции меняется и при достаточном удалении от равновесия отвечает уравнению (5).

Приведенные в табл. 2 константы для объемной скорости 65 600 рассчитаны по уравнению (7), поскольку опытные данные относятся к области, где $\alpha = 0,5$. Эти данные использованы для расчета энергии активации разложения аммиака [1]. На рис. 4 отложены $\lg kT$ против обратных абсолютных температур, откуда получаем величину энергии активации A для указанной области, равную 41 600 кал. Эта величина хорошо согласуется с $A = 44\,900$ кал, найденной Арнольдом и Берком [14] при изучении разложения аммиака на осмии. В области значений $\alpha = 0$, по данным табл. 2, для объемной скорости 21 000, имеем $A = 39\,000$ кал.

Полученные экспериментальные данные подтверждают выводы, сделанные М. И. Темкиным и одним из авторов [4] при рассмотрении вопроса об изменении порядка реакции синтеза и разложения аммиака.

Наши данные при достаточном удалении от равновесия отвечают уравнению (5), справедливому для малых степеней покрытия поверхности азотом. Поскольку указанное уравнение выполняется вдали от равновесия, можно пренебречь обратной реакцией и рассматривать это уравнение в виде:

$$\frac{dP_{NH_3}}{d\tau} = k_1 P_{N_2}, \tag{10}$$

где τ — время контакта.

Согласно уравнению (10), скорость реакции не тормозится аммиаком и в отличие от уравнения (1) при $\alpha = 0,5$, выход аммиака должен быть пропорционален только P_{N_2}. В самом деле, интегрируя уравнение (10) при $P_{N_2} = \text{const}$, получаем

$$P_{NH_3} = k_1 P_{N_2} \tau. \tag{11}$$

как водород не входит в кинетическое уравнение (10), в рассматриваемой области он должен играть роль инертного разбавителя, уменьшая парциальное давление азота.

В табл. 3 приведены результаты опытов, в которых изучалась зависимость скорости реакции от состава газовой смеси при приблизительно одинаковой объемной скорости. Откладывая на рис. 5 выходы аммиака против парциальных давлений азота (изменяющихся вследствие варьирования состава смеси), замечаем, что точки укладываются на прямую, проходящую через начало координат. Такая зависимость вытекает из уравнения (11). В последней графе этой таблицы приведены константы, рассчитанные по уравнению (8), для $\alpha = 0$, $x \ll 1$ и соответствующих значений γ.

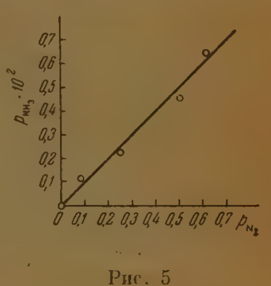


Рис. 5

Выполнение уравнения (1) на осмиевом катализаторе при температурах 550—600° С показывает, что адсорбция водорода, имеющая место на данном металле, не влияет на вид кинетического уравнения. Это подтверждает вывод, сделанный ранее одним из авторов [5], о том, что уравнение (1) может описывать кинетику реакции синтеза аммиака и при значительной адсорбции водорода. Сопоставление кинетики синтеза аммиака на осмиевом и ранее исследованных катализаторах [1—5] указывает на идентичность механизма реакции. Различие в значениях энергии активации на осмии и рутении обязано, повидимому, неодинаковому влиянию адсорбции водорода.

Изменение порядка реакции синтеза аммиака, имеющее место при удалении от равновесия, не наблюдалось в предыдущих исследованиях, повидимому, вследствие того, что в этих работах не получали достаточно низких относительных выходов аммиака. Ранее указывалось [4], что граница перехода от области средних заполнений к области малых заполнений зависит от величины теплоты адсорбции азота на данной поверхности: чем меньше теплота адсорбции азота, тем при более высоких относительных выходах аммиака должно осуществляться изменение порядка реакции.

В цитированной работе [4] на основе предположения, что изменение порядка реакции осуществляется при $x = 0{,}01$, было оценено максимальное значение теплоты адсорбции азота, равное 52 500 кал. В наших опытах, переход к уравнению (5) имеет место при более высоких значениях x. Это указывает на то, что максимальная теплота адсорбции азота на осмии должна быть меньше 52 500 кал.

Выражаем благодарность проф. М. И. Темкину и проф. Н. М. Жаворонкову за ценные советы и интерес к работе.

Выводы

1. Экспериментально изучена кинетика синтеза аммиака на осмиевом катализаторе при атмосферном давлении.

2. При температурах 550 и 600° С кинетика реакции отвечает уравнению М. И. Темкина и В. М. Пыжева:

$$\omega = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}$$

со значением $\alpha = 0{,}5$. Энергия активации разложения аммиака в этой области равна 41 600 кал.

3. При удалении от равновесия, достигаемом снижением температуры, порядок реакции меняется и кинетика описывается уравнением, ранее выведенным теоретически:

$$\omega = k_1 P_{N_2}.$$

Энергия активации в интервале температур 400—450° С равна 39 к кал. При температуре 500° С наблюдается переход от уравнения (4 к уравнению (5).

4. Полученные результаты экспериментально подтверждают развит ранее теорию изменения порядка реакции синтеза и разложения аммиа

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Лаборатория химической кинетики]
Москва

Поступила
10. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, Журн. физ. хим., 13, 851, 1939.
2. С. Л. Кинерман и М. И. Темкин, Журн. физ. хим., 20, 369, 1946.
3. С. Л. Кинерман и М. И. Темкин, Журн. физ. хим., 20, 461, 623, 19
4. М. И. Темкин и С. Л. Кинерман, Журн. физ. хим., 21, 927, 1947.
5. С. Л. Кинерман, Журн. физ. хим., 21, 1435, 1947.
6. М. И. Темкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., 21, 1441, 1947.
7. F. Haber u. R. Le Rossignol, Z. El. 19, 69, 1913.
8. T. R. Guyer, G. G. Joris a. H. S. Taylor, Journ. Chem. Phys., 9, 287, 19
9. E. Müller u. K. Schwabe, Z. phys. Chem., 154, 143, 1931.
10. F. Meyer u. G. Ronge, Angew. Chem., 52, 637, 1939.
11. Пааль и Амбергер, Изв. Сектора платины АН СССР, 6, 310, 1928.
12. A. Larson a. R. Dodge. Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 2918, 1923.
13. М. И. Темкин, Журн. физ. хим., 15, 296, 1941.
14. E. Arnold a. R. Burk. Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 23, 1932.

* Примечание при корректуре. Фазовый состав отработанного осмиево катализатора, запассивированного перед выгрузкой из сосуда, был любезно иссл дован Н. Г. Севастьяновым. Результаты показывают, что катализатор работал в ви де нитрида осмия (аналогично молибденовому, работавшему в виде нитрида моли дена) с постоянной объемно-центрированной кубической решетки, равной 3,45 Å

ДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПО КРИВЫМ ЗАРЯЖЕНИЯ

Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер

Адсорбция водорода на платиновом электроде изучалась электрохими-кими методами в ряде работ школы А. Н. Фрумкина, причем удалось следовать, с одной стороны, свойства [1—4] равновесного адсорбирован-о слоя; с другой—кинетику электрохимической адсорбции водорода [5]. именение тех же приемов к исследованию окисных слоев на платине рудпено из-за медленности их образования [6,7]. Однако ряд особен-стей, характерных для процесса поляризации платины при потенциа-х окисления, был выявлен в упомянутых работах. В частности, было казано, что при анодной поляризации на кривой заряжения в области исления наблюдается задержка с довольно крутым наклоном, так что, видимому, при этом не образуются фазовые окислы платины. Вместе тем из необратимости кривых заряжения в этой области следовало, что стояние образующихся окислов было далеко от равновесного даже при сьма слабых поляризующих токах. Независимо от этих исследований, зарубежной литературе [8—10] делались попытки использовать кривые ряжения, снятые при больших плотностях тока, для определения ойств образующихся при поляризации окислов платины, причем следние рассматривались как обычные фазовые окислы. В свете упо-нутых выше данных очевидна ошибочность такой трактовки кривых стрoго заряжения при потенциалах окисления. С другой стороны, ясно, о, хотя кривые заряжения в области окисления не характеризуют ойств равновесного адсорбированного слоя, исследование влияния плот-сти тока на их форму может дать ценные сведения о кинетике и ме-анизме его образования. Мы попытались использовать здесь эту воз-ожность, измерив кривые заряжения платины при больших плотностях ока.

Экспериментальная часть

На рис. 1 изображены ячейка и схема установки, применявшиеся нами для ыстрого снятия кривых заряжения короткими импульсами постоянного тока. т батареи *БА* (225 V) при замкнутых ключах *1* и *2* и разомкнутом ключе *3* ток шел по пути, указанному сплошными стрелками, через конденсатор C_2 ($\sim 70\ \mu F$), ячейку, конденсатор C_1 (0,6- 0,5 μF) и лампу *I* (6ж7) до тех пор, пока конденсатор C_1 не заряжался до потенциала батареи *БА*. Количество электричества, проходящее при этом через ячейку, можно было дозировать, варьируя емкость C_1. Сила тока в цепи определялась величиной напряжения, приложенного к управляющей сетке лампы *I*. Хотя по мере заряжения конденсатора C_1 анодное напряжение, прило-женное к лампе *I*, падает, сила тока практически оставалась постоянной, ибо анод-ный ток этой лампы мало зависит от величины анодного напряжения.

Через лампу *II* (также 6ж7) ток не шел, так как при разомкнутом ключе *3* на ее управляющую сетку подается отрицательное запирающее напряжение в 100 V. При замыкании ключа *3* и размыкании ключей *1* и *2* (ключи *1*, *2* и *3* представля-ли собой части одного переключателя, так что все переключения осуществлялись одновременно) лампа *II* отпиралась, и заряды, накопившиеся на конденсаторе C_1, стекали через нее, ячейку и конденсатор C_2, при этом через электрод проходило такое же количество электричества, как и при заряжении конденсатора C_1, но ток шел в обратном направлении (путь тока обозначен пунктирными стрелками). Сила этого тока также задавалась при помощи лампы *II*. Изменение потенциала электрода при заряжении через усилитель *IV* подавалось на пару дефлекторных пластин (*B*) катодного осциллографа и вызывало смещение его зайчика по вертикали. На вторую

пару пластин Γ подавалось через усилитель III изменение потенциала на обкла
конденсатора C_2, возникающее при заряжении или разряде; в результате за
двигался в горизонтальном направлении равномерно справа налево или слева
право, в зависимости от направления тока в цепи. Таким образом, зайчик че
кривую зависимости потенциала электрода от времени или от количества пр
щенного электричества, т. е. кривую заряжения, которая фотографировалась.
типичной осциллограмме (рис. 2), кроме катодной (верхняя) и анодной (нижн
кривых заряжения, видны три калибровочные горизонтальные прямые, отстоя

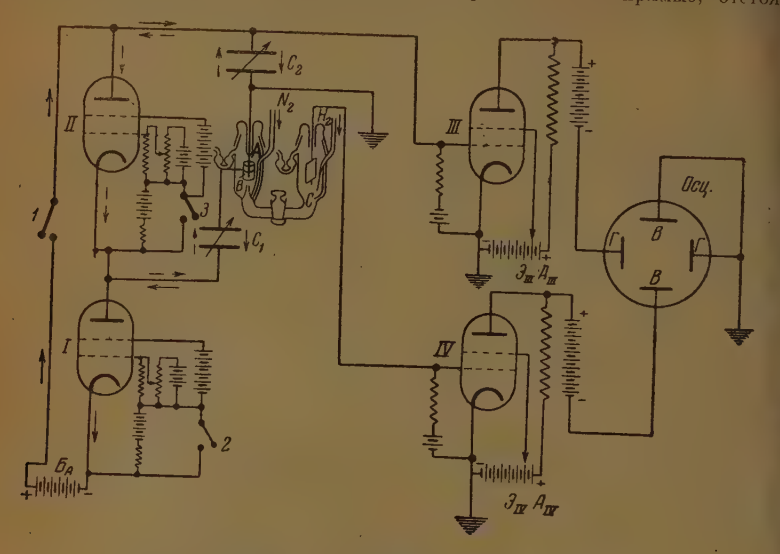


Рис. 1. Прибор и схема измерительной установки

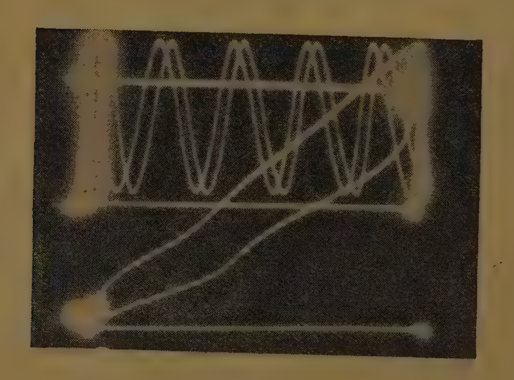


Рис. 2

друг от друга по оси потенциалов на 0,5 V, и синусоидальная кривая, представляющая собой развернутые во времени колебания 50-периодного переменного тока, которая служила для калибровки оси времени. Точность измерения потенциалов на описанной выше установке составляла 10 mV *.

Испытуемым электродом служила гладкая платиновая проволока (электрод A рис. 1), видимая поверхность которой равнялась 0,16 см². Он очищался травлением

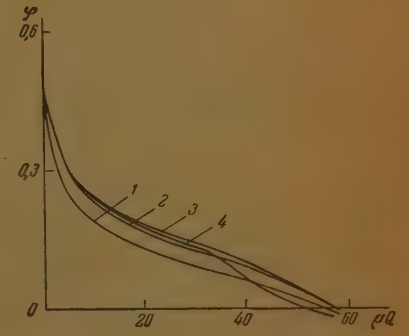
---

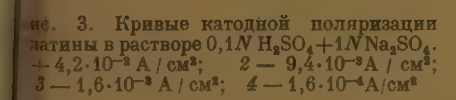
* При конструировании этой установки нам была оказана большая помощь Н. А. Федотовым, которому мы здесь выражаем свою благодрность.

рячей царской водке и прокаливанием в кварцевой пробирке в пламени паяль- горелки. Непосредственно перед измерениями электрод восстанавливался в те- ие 30 мин. замыканием на водородный электрод *C*. Вспомогательным электродом поляризации служил платинированный платиновый цилиндр *B*. Электродом нения служил обратимый водородный электрод *C* в том же растворе. Применя- й для приготовления растворов химически чистый сульфат натрия дважды кристаллизовывался и прокаливался при температуре 600—700° С. Серная кисло- отовилась растворением серного ангидрида в дважды перегнанной воде. Щелоч- растворы готовились из химически чистой щелочи. Все применяемые растворы щались в течение 3—4 час. над платинированной платиной в атмосфере водоро- Измерения проводились в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода [11] пусканием над нагретой до 200° С мелкодисперсной медью, нанесенной на кизель- . Сила применяемых токов менялась от $2{,}5\cdot10^{-5}$ до $6{,}8\cdot10^{-3}$ А, а время заряже- соответственно от нескольких секунд до нескольких сотых секунды. Электрод одился до определенного значения потенциала, выдерживался при этом потен- ле в течение 10 мин., затем заряжался коротким импульсом тока до нужного чения потенциала. При анодном заряжении электрода сразу же вслед за анодной вой снимались катодная кривая заряжения той же силой тока. Кривые заряже- , полученные в течение одного опыта, имели хорошую воспроизводимость. опыта к опыту воспроизводимость была хуже, что можно объяснить неизбеж- ми различиями в состоянии поверхности твердого электрода. Однако общие ономерности воспроизводились хорошо.

Результаты опыта

Адсорбция водорода. Известный интерес представляла провер- разработанной здесь методики на адсорбированных слоях водорода, ойства которых достаточно изучены.




ис. 3. Кривые катодной поляризации латины в растворе $0{,}1N\ H_2SO_4 + 1N\ Na_2SO_4$. — $4{,}2\cdot10^{-2}$ А / см²; 2 — $9{,}4\cdot10^{-3}$ А / см²; 3 — $1{,}6\cdot10^{-3}$ А / см²; 4 — $1{,}6\cdot10^{-4}$ А/см²

На рис. 3 приведены катодные кривые заряжения в растворе),1 $N\ H_2SO_4 + 1N\ Na_2SO_4$, снятые после 10-минутной выдержки электрода при потенциале 0,6 V токами разной плотности. Эти кривые были получены на отдельных осциллограммах, затем при помощи фотоувеличителя перенесены с фотопленки на миллиметровую бумагу и для удобства анализа сведены вместе на одном чертеже.

Как видно из рис. 3, при плотностях тока до $9{,}4\cdot10^{-3}$ А / см² кривые в H_2SO_4 идут близко друг к другу, что указывает на равновесное образование адсорбированного слоя даже при сравнительно больших скоростях посадки водорода. Только кривая, отвечающая току заряжения $4{,}2\cdot10^{-2}$ А / см², заметно отклоняется от равновесной, сдвигаясь параллельно ей в сторону отрицательных потенциалов на 50 mV. Аналогичный ход кривых был получен в $1N$ и $0{,}01N$ растворах H_2SO_4. В щелочных растворах, где, как известно [5, 9], скорость разряда иона водорода меньше, чем в кислоте, особенно заметна неравновесность образования адсорбированного слоя водорода при заряжении электрода токами большой плотности. Это видно из кривых, приведенных на рис. 4, полученных в растворе $0{,}1N\ NaOH + 1N\ Na_2SO_4$ (аналогичное имеет место и в растворах

$1N$ и $0{,}01N$ NaOH). С ростом силы тока участки кривых, отвечаю[щие] адсорбции водорода, сдвигаются параллельно друг другу в сторону от[ри]цательных потенциалов. Этот параллельный сдвиг кривых предска[зы]вается уравнением М. И. Темкина [12] для разряда иона водорода на неод[но]родной поверхности. Действительно, для наших условий последнее удо[бно] переписать так:

$$i = \frac{1}{r}\,\frac{RT}{F}\left\{e^{-\frac{{}^1/_2(\varphi-\varphi_e)F}{RT}} - e^{+\frac{{}^1/_2(\varphi-\varphi_e)F}{RT}}\right\},$$

где i — сила катодного тока; $\frac{1}{r}$ — предельное значение омической сост[ав]ляющей проводимости электрода для переменного тока по П. И. Доли[ну]

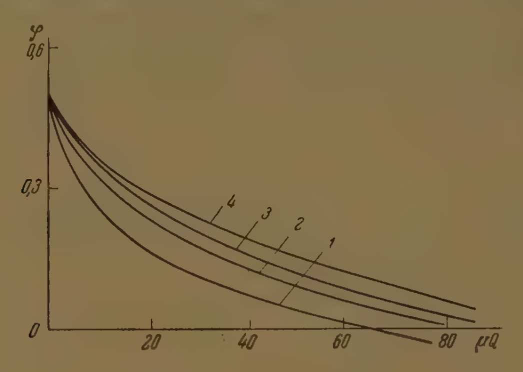


Рис. 4. Кривые катодной поляризации платины в растворе $0{,}1\,N$ NaOH + $1\,N$ Na_2SO_4.
1 — $4{,}2\cdot10^{-2}$ А / см²; 2 — $9{,}4\cdot10^{-3}$ А / см²; 3 — $1{,}6\cdot10^{-3}$ А /см²; 4 — $1{,}6\cdot10^{-4}$ А / см²

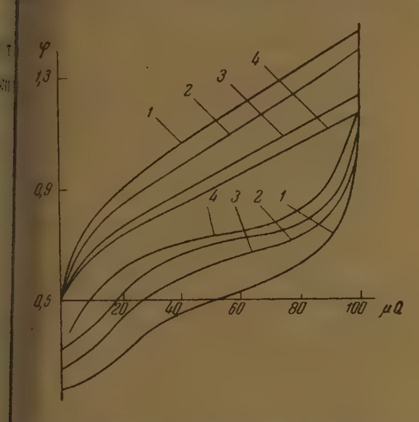
и Б. В. Эршлеру [5]; φ_e — равновесный потенциал электрода при данно[м] заполнении поверхности адсорбированным водородом, φ — потенциа[л] электрода с тем же заполнением, но поляризуемого током.

Поскольку r постоянно [5], то при постоянном i разность $\varphi - \varphi_e$ буде[т] постоянной, и, таким образом, кривая заряжения, снятая при токе i должна быть параллельна равновесной кривой, но сдвинута относительн[о] нее по оси потенциалов на величину $\varphi - \varphi_e$. Зная сдвиг $\varphi - \varphi_e$ и i, мож[]но из (1) вычислить $\frac{1}{r}$ и сравнить ее с величиной, измеренной Долиным и Эршлером при помощи переменного тока. Такое сопоставление указы[]вает на хорошее согласие величин $\frac{1}{r}$, найденных обоими методам[и] (табл. 1).

Таблица 1

Раствор	$\varphi-\varphi_e$ в mV	$\frac{1}{r}$, рассчит. по кривым заряжения	$\frac{1}{r}$, измерен. Долиным и Эршлером
$1N$ H_2SO_4+$1N$ Na_2SO_4	30	1,38	3,4
$0{,}1N$ H_2SO_4+$1N$ Na_2SO_4	50	0,75	1,1
$1N$ NaOH+$1N$ Na_2SO_4	130	0,15	0,22
$0{,}1N$ NaOH+$1N$ Na_2SO_4	110	0,19	0,21

Приведенные в таблице значения $\varphi - \varphi_e$ относятся к кривым, снятым и $i = 4{,}2 \cdot 10^{-2}$ А/см² и $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/см², т. е. предполагается, что при $= 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/см² образование адсорбированного слоя водорода идет равновесно, что для щелочных растворов не совсем верно. В работе Долина Эршлера дано значение $\frac{1}{r}$ только для 1 N H_2SO_4. Приведенное в табл. 1 ачение $\frac{1}{r}$ для 0,1 N H_2SO_4 получено делением величины $\frac{1}{r}$ для 1 N $_2SO_4$ на $\sqrt{10}$, согласно теории замедленного разряда.



ис. 5. Кривые заряжения платины растворе 0,01 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4. — $4{,}2 \cdot 10^{-2}$ А/см²; 2—$9{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 3—$1{,}6 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 4—$1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/см²

Рис. 6. Кривые заряжения платины в растворе 0,01 N NaOH + 1 N Na_2SO_4. 1—$4{,}2 \cdot 10^{-2}$ А/см²; 2—$9{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 3—$1{,}6 \cdot 10^{-3}$ А/см²; 4—$1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/см²

Следует отметить, что из теории М. И. Темкина вытекала независиюсть скорости разряда иона водорода от потенциала платинового электрода, сли адсорбированный слой был равновесным. Этот вывод был эксперинентально подтвержден П. И. Долиным и Б. В. Эршлером, показавшими что величина $\frac{1}{r}$ не зависит от потенциала. Такая независимость, противоречащая на первый взгляд теории замедленного рязряда, вызвана тем, что в условиях равновесия ускоряющее влияние сдвига потенциала на разряд компенсируется увеличением заполнения поверхности, сопровождающим этот сдвиг, которое тормозит разряд. Таким образом, чтобы выявить влияние потенциала на скорость разряда H^+ на платине, необходимо иметь данные по скорости разряда при одинаковом заполнении и разных потенциалах электрода, что возможно только при условии, если потенциалы эти далеки от равновесных. Такие данные и содержатся в кривых заряжения, приведенных на рис. 3 и 4. Очевидно точки, расположенные на одной вертикали на разных кривых, относятся к одинаковому заполнению поверхности, а скорость разряда для каждой равна силе поляризующего тока, которой снималась соответствующая кривая. Таким образом, здесь непосредственно обнаруживается влияние потенциала на скорость разряда иона водорода на платине.

А д с о р б ц и я к и с л о р о д а. На рис. 5 и 6 приведены осциллограммы анодного и катодного заряжения платинового электрода после 10-минутной выдержки при потенциале, равном 0,5 V, в растворах 0,01 N H_2SO_4 + + 1 N Na_2SO_4 и 0,01 N NaOH + 1 N Na_2SO_4, соответственно. Аналогичный вид имеют кривые, снятые в 1 N Na_2SO_4, содержащем 1 N и 0,1 N H_2SO_4 и 1 N и 0,1 N NaOH. Верхние части кривых отвечают анодному заряжению электрода, нижние — катодному. При рассмотрении участков кривых,

отвечающих процессу адсорбции кислорода, видно, что с ростом плотно-сти тока они сдвигаются в сторону положительных потенциалов, одн не параллельно друг другу, как это имело место при образовании адс бированного слоя водорода, а под разными углами, образуя веер. Н ние части кривых рис. 5 и 6 отвечают процессу десорбции кислор с платины. С ростом силы поляризующего тока эти кривые сдвигаю в сторону более отрицательных потенциалов, и меняется их форма, особенно заметно в кислом растворе (см., например, кривые *1* и *4* рис. 5). Важно заметить, что катодная кривая, отвечающая максимальн плотности тока, является как бы обращением соответствующей анодн кривой, но чем меньше плотность тока, тем наблюдается большее разл-чие в форме анодной и катодн кривых. Интересно сопостави катодные кривые, снятые сразу после проведения быстрого ан-ного окисления, с катодными кр-выми, полученными после длител-ной выдержки электрода при п-тенциалах окисления.

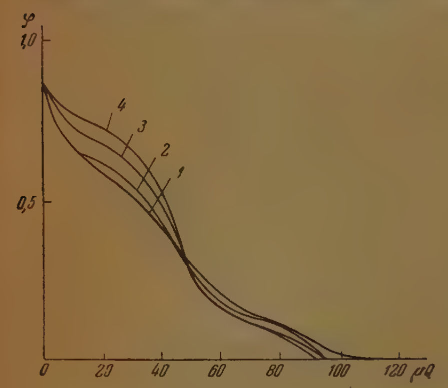


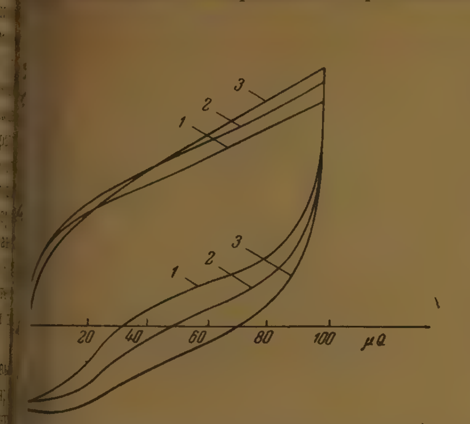
Рис. 7. Кривые катодной поляризации в растворе 0,01 *N* H_2SO_4 + 1 *N* Na_2SO_4. *1* — $4{,}2 \cdot 10^{-2}$ А/см²; *2* — $9{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/см²; *3* — $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ А/см²; *4* — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/см² после десятиминутной выдержки при $\varphi = 1{,}08$ V

На рис. 7 приведены кривы, полученные при катодной поляр-зации электрода после 10-мину-ной выдержки при потенциал 1,08 V. С ростом плотности като-ного тока они также смещаются сторону отрицательных потенци-лов, но параллельно друг друг, так что форма и наклон их пр этом не меняются. Такое различи в процессе десорбции кислород в обоих случаях, повидимому, выз вано тем, что состояние кислорода в адсорбированном слое меняется с временем. Действительно, катодны кривые, приведенные на рис. 5, были сняты сразу же после анодно поляризации, проведенной в различные по длительности промежутки вре-мени, в силу чего время существования кислорода на платине перед десорбцией менялось от 0,01 сек. при токе $i = 4{,}2 \cdot 10^{-2}$ А/см² до несколь-ких секунд при $i = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/см². Кривые же рис. 7 все относятся к окисным слоям, существовавшим в течение одинакового и сравнительно большого промежутка времени. Изменение состояния адсорбированного слоя кислорода на Pt, правда, за гораздо бо́льшие промежутки времени, уже отмечал А. Н. Фрумкин в связи с исследованиями О. Нестеровой и А. Д. Обручевой [6].

Изменение кривых заряжения в зависимости от концентрации кислоты и щелочи видно на рис. 8 и 9, где приведены анодная и катодная кри-вые в разных растворах. С ростом концентрации кислоты петля между этими кривыми уменьшается. В щелочных растворах это явление не происходит.

Из рис. 5 и 6 видно, что потенциал начала адсорбции кислорода на платине зависит от плотности поляризующего тока, а именно с ее ростом место загиба кривых заряжения сдвигается в анодную сторону. Такой сдвиг и следовало ожидать, так как окисление ускоряется с потенциалом. Однако эта зависимость нарушается, если электрод подвергать анодной поляризации не от потенциала 0,5 V, как это имело место в вышеприве-денных опытах, а от потенциала, близкого к обратимому водородному. Действительно, в этом случае (рис. 10) загиб кривых сдвигается с уве-личением плотности тока в катодную сторону, т. е. при ускорении оки-

...ния потенциал делается более катодным. Эту аномалию правильнее ...го объяснить влиянием наличия адсорбированного водорода на скорость ...орбции кислорода. При анодном заряжении электрода, имеющего ...орбированный слой водорода, током большой плотности десорбция водорода не может завершиться при потенциалах, близких к обратимому, и



...ис. 8. Кривые заряжения платины в ...створе 1 N Na_2SO_4 с разным содержанием ...SO_4 (i = 4,2·10^{-2} А/см²). 1 — 1 N H_2SO_4+ ... N Na_2SO_4; 2 — 0,1 N H_2SO_4+ 1 N Na_2SO_4; 3 — 0,01 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4

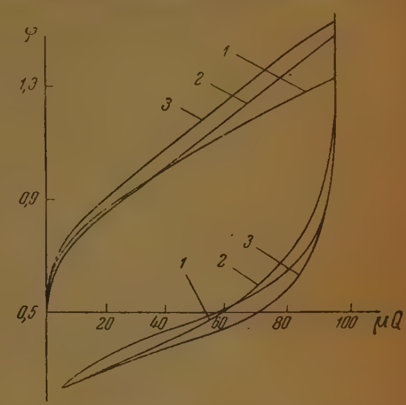


Рис. 9. Кривые заряжения платины в растворе 1 N Na_2SO_4 с разным содержанием NaOH (i =4,2·10^{-2}А/см²). 1 —1N NaOH + 1 N Na_2SO_4; 2 — 0,1 N NaOH+ +1 N Na_2SO_4; 3 — 0,01 N NaOH + 1 N Na_2SO_4

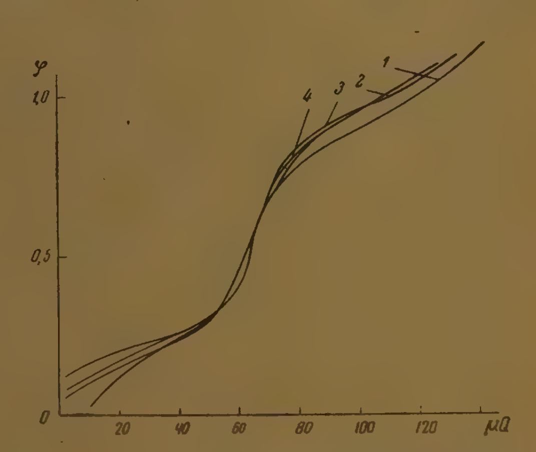


Рис. 10. Кривые анодной поляризации платины в растворе 1 N H_2SO_4+1 N Na_2SO_4. 1—4,2·10^{-2} А/см²; 2 — 9,4·10^{-3} А/см²; 3— 1,6·10^{-3} А/см²; 4 — 1,6·10^{-4} А/см²

растягивается вплоть до потенциалов, при которых уже может начаться адсорбция кислорода. Это видно и по возрастанию емкости в области двойного слоя и по уменьшению задержки, отвечающей десорбции водорода. Следовательно, окисление идет на поверхности, на которой еще может находиться водород, повидимому, облегчающий процесс окисления. Чем больше плотность заряжающего тока, тем больше водорода остается на поверхности к моменту достижения потенциалов окисления. В щелочных растворах, где скорость десорбции водорода значительно меньше, чем

в кислых, это проявляются наиболее ярко. Действительно, как видно из рис. 11, форма кривых заряжения в этом случае гораздо сильнее зависит от плотности тока. При больших плотностях тока процессы десорбции водорода и адсорбции кислорода настолько накладываются друг на друга, что кривая заряжения имеет вид почти прямой линии, и только при $i = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/см² можно различить на ней три участка (десорбция водорода, заряжение двойного слоя и адсорбция кислорода), наблюдаемые

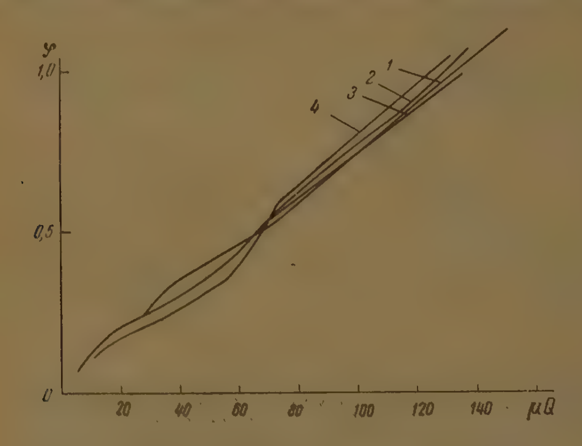


Рис. 11. Кривые анодной поляризации платины в растворе 1 *N* NaOH + 1 *N* Na_2SO_4. *1* — $4{,}2 \cdot 10^{-2}$ А / см²; *2* — $9{,}4 \cdot 10^{-3}$ А / см²; *3* — $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ А / см²; *4* — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ А / см²

при обычном медленном заряжении электрода. Эти факты позволяют понять более ранние данные Боудена [8], получившего кривую заряжения в виде прямой линии. С другой стороны, здесь выявляется большая сложность кривых заряжения, полученных при больших плотностях тока в интервале потенциалов от водородного до кислородного. Очевидно, задержки, наблюдаемые на таких кривых, трудно идентифицировать с задержками, обусловленными образованием каких-либо определенных окислов и гидридов. Полученные нами кривые делают явно несостоятельными попытки подобных идентификаций, делавшихся в работах Боудена [8] и Хиклинга [10].

Обсуждение результатов

При анализе кривых заряжения платины при потенциалах окисления необходимо прежде всего иметь в виду их неравновесный характер. Даже при плотностях тока порядка 10^{-7} А/см², как это было показано в более ранних работах [1, 4], заряжение протекает неравновесно. Особенно отчетливо неравновесный характер электрохимического окисления платины выступает при сопоставлении процессов адсорбции кислорода при анодной поляризации и его удаления при катодной в кислых растворах. В то время как при адсорбции кислорода получается кривая заряжения, имеющая загиб с весьма большим наклоном, при десорбции его путем катодной поляризации, особенно при малых плотностях тока, наблюдаются довольно пологие кривые, приближающиеся иногда к почти горизонтальным линиям. Из рис. 5 видно, что по мере уменьшения плотности поляризующего тока наклоны кривых заряжения, отвечающих посадке кислорода и его снятию, становятся все более отличными друг от друга, хотя,

залось бы, при более медленном проведении этих процессов соответствующие кривые должны были бы по своей форме все ближе подходить уг к другу, как это имеет место в случае слоя водорода на платине. явление становится понятным в свете прежних наблюдений А. Д. Обручеи О. Нестеровой [6, 7], показавших, что после возникновения окисного оя в нем продолжают в течение суток итти медленные процессы, придящие к упрочнению связи кислорода с металлом. Эти изменения, видимому, ощутимы уже в те короткие промежутки времени существония окисного слоя, с которыми мы имели дело в нашем исследовании; и приводит ко все большему различию в форме анодной и катодной ивой с уменьшением плотности тока, т. е. с увеличением времени ществования окисла. При этом следует отметить, что со временем сущевования окисла кривые его восстановления приближаются к горизоньным линиям, что указывает на постепенное изменение нефазового исла, приближающее его свойства к свойствам фазового окисла.

Различие в поведении окисного слоя в зависимости от времени его ществования еще отчетливее выступает, если сопоставить между собой тодные кривые, полученные при разных плотностях тока немедленно сле соответствующих анодных, с катодными кривыми, полученными сле значительной выдержки (рис. 7). В первом случае с плотностью ка меняется наклон кривых, во втором — кривые не меняют своей рмы, а сдвигаются параллельно друг другу. Таким образом, меняя ремя существования слоя от долей секунды до секунд и минут, мы обнауживаем изменения его свойств, являющиеся, повидимому, начальной гадией весьма медленных превращений в окисном слое, обнаруженных прежних работах. Это заставляет различать при анодном окислении латины, по крайней мере, две стадии: образование окисла и последуюие изменения. Наши данные позволяют уяснить природу первой стадии.

Иногда предполагалось, что образование окисного слоя на платине идет ерез промежуточные неустойчивые соединения, концентрация которых а поверхности электрода равновесно определяет потенциал последнего, медленной стадией является превращение их в устойчивый окисел Хиклинг [10]). Однако из кривых катодной поляризации, снятых немедленю после анодной (рис. 5), видно, что количество электромоторно-активного вещества, способного определять потенциал, равно практически нулю, так как все кривые обнаруживают вначале резкое падение потенциала, и, следовательно, здесь не наблюдается заметного расходования заряда на восстановление какого-либо соединения. Таким образом, потенциал электрода в течение анодной поляризации является неравновесным не только по отношению к какому-либо конечному окислу, возникающему в результате этого процесса, но и по отношению к возможным неустойчивым промежуточным продуктам окисления. Это означает, что потенциал электрода определяется скоростью анодного процесса, т. е., что первой медленной стадией окисления является переход кислорода из раствора на поверхность металла.

В пользу этого утверждения свидетельствует и влияние состава раствора на кинетику окисления, проявляющееся в уменьшении расстояния между пологими участками анодной и соответствующей катодной кривой с уменьшением pH. Расстояние это, являющееся мерой необратимости процессов адсорбции и десорбции кислорода, уменьшается от 0,75 V в 0,01 N H_2SO_4 до 0,4 V в 1 N H_2SO_4, и, следовательно, процессы эти ускоряются с ростом концентрации кислоты. Это ускорение, естественно, объясняется, если петля между анодной и катодной кривой вызвана наличием медленной электрохимической стадии в процессах адсорбции и десорбции, но его трудно истолковать, предполагая, что медленными являются вторичные превращения промежуточных окислов, поскольку на скорость таких превращений состав раствора не должен оказывать влияния.

Интересен характер влияния, оказываемого окисным слоем на скорость разряда кислорода, выявляемый по кривым рис. 5 и 6. На основе теории замедленного разряда можно, независимо от характера неоднородности поверхности металла и от механизма торможения разряда адсорбированным слоем, выразить скорость разряда в виде произведения двух множителей, из которых один $f(\theta)$ зависит от заполнения θ и других параметров, а другой от потенциала φ:

$$v = f(\theta)\exp(k\varphi), \qquad (1)$$

где k — константа. Поскольку ионизация адсорбированного кислорода, как было выше показано, практически не идет в наших условиях при анодной поляризации платины, то скорость разряда в любой точке верхней части анодной кривой равна плотности поляризующего тока и, следовательно, в течение всего времени поляризации она остается постоянной:

$$v = i. \qquad (2)$$

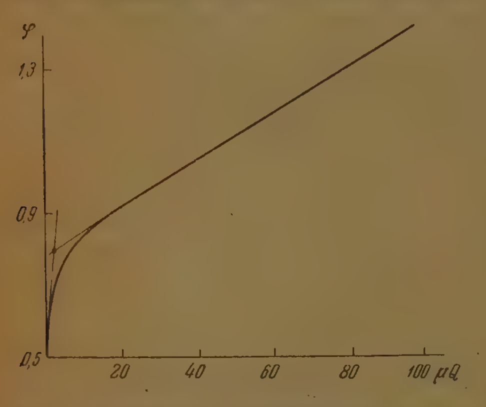


Рис. 12. Определение потенциала «начала окисления» графическим экстраполированием

Для оценки степени торможения, оказываемого окисным слоем на разряд, заметим, учтя (2), что ускорение разряда, вызванное приростом потенциала в течение снятия верхнего участка анодной кривой, точно компенсируется торможением разряда, вследствие роста θ, чем обусловлено постоянство скорости разряда. Отсюда прирост потенциала $\Delta\varphi$ от момента загиба анодной кривой (от начала окисления) до достижения данного заполнения может быть мерой тормозящего действия, оказываемого на разряд этим заполнением. Это можно выразить и количественно, воспользовавшись уравнением (1), из которого следует, что уменьшение скорости разряда при возрастании заполнения от нуля до θ равно:

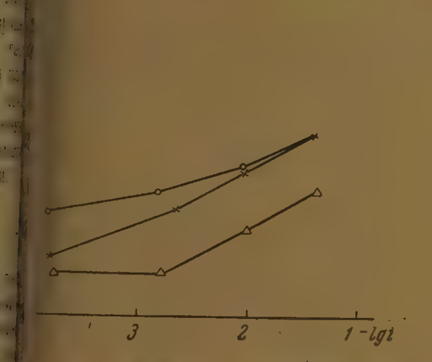
$$\frac{f(0)}{f(\theta)} = \exp(k\,\Delta\varphi),$$

где $f(0)$ — значение функции f в месте загиба кривой заряжения когда $\theta = 0$, одинаковое, очевидно, для всех кривых. Теперь возьмем точки на пологих участках различных анодных кривых рис. 5 и 6, расположенные по одной вертикали. Хотя все эти точки отвечают одинаковому заполнению, но вследствие веерообразного хода кривых соответствующие им значения $\Delta\varphi$, а следовательно, и величины $\frac{f(0)}{f(\theta)}$ окажутся различными, а именно, меньшими для кривых, снятых при меньших силах тока, т. е. снятых в бо́льшие промежутки времени. Таким образом, тормозящее действие адсорбированного слоя при данном заполнении падает со временем существования слоя.

Падение тормозящего действия окисла на разряд кислорода со временем может иметь различную природу. Так, например, если торможение разряда кислорода окисным слоем происходит по механизму, предложенному одним из нас [13] для объяснения торможения разряда Cl-иона этим слоем на платине, то из факта падения торможения со временем жизни

ла можно было бы заключить о падении контактного потенциала на ленной платине со временем. Такое явление кажется вполне реаль- . С другой стороны, возможно, что разряд идет легче на некоторых рах, откуда кислород постепенно распределяется по поверхности; а при более быстром проведении процесса разряда центры эти не ут успевать освобождаться, и разряд должен будет итти на менее ивных центрах.

Падение тормозящего действия окисла на разряд кислорода со временем создает некоторую трудность при выявлении зависимости скорости ряда от потенциала по нашим данным. Так, беря точки, расположен по одной вертикали на анодных кривых, снятых разными токами, хотя и находим зависимость скорости разряда от потенциала при



с. 13. Зависимость потенциала «начала окисления» от плотности поляри- ющего тока в растворах кислоты – $1N\ H_2SO_4 + 1\ N\ Na_2SO_4$; ○ — $0,1\ N$ $SO_4 + 1\ N\ Na_2SO_4$; △ — $0,01\ N\ H_2SO_4 +$ $+ 1\ N\ Na_2SO_4$

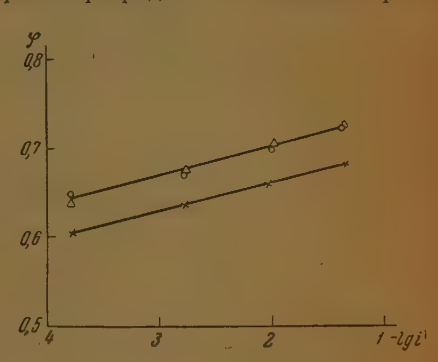


Рис. 14. Зависимость потенциала «начала окисления» от плотности поляризующего тока в растворах щелочи. × — $1N$ NaOH + 1 $N\ Na_2SO_4$; ○ — $0,1\ N$ NaOH + $1N\ Na_2SO_4$; △ — $0,01N$ NaOH + $+1\ N\ Na_2SO_4$

динаковых заполнениях, но последние обладают разным временем жизни , следовательно, разным тормозящим действием. Правильнее поэтому рать эти точки возможно ближе к началу загиба кривых, когда влиянием адсорбированного слоя на разряд можно пренебречь.

Прямолинейная форма верхних частей позволяет также путем экстраолирования приблизительно найти потенциалы, которые должны наблюаться при данных скоростях разряда и при нулевом заполнении поверхюсти, т. е. потенциалы «начала окисления». На рис. 12 показано, как роводилась экстраполяция при нахождении этих потенциалов. Полученые значения потенциалов «начала окисления» в зависимости от плотноти тока приведены на рис. 13 и 14.

Из приведенных данных видно, что скорость адсорбции кислорода на овершенно незаполненной поверхности меняется по экспоненциальному закону с потенциалом электрода, причем множитель при потенциале в экспоненте равен $0,7-1\frac{F}{RT}$ для кислых растворов и $\frac{2F}{RT}$ для щелочных растворов.

Считаем приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к этой работе.

Выводы

1. Сняты кривые заряжения платины в течение промежутков времени от секунд до сотых долей секунды в подкисленных и подщелоченных растворах сульфата натрия.

2. Экспериментально доказано влияние потенциала на скорость разряда иона водорода на платине. Скорость разряда иона водорода, рассчитанная по кривым быстрого заряжения, хорошо согласуется с прежними данными по скоростям разряда, полученными П. И. Долиным и Б. В. Эршлером методом переменного тока.

3. Доказано, что первой медленной стадией в процессе образования поверхностных окислов платины является разряд кислорода.

4. Обнаружены изменения, протекающие в окисном слое на платине в течение первых мгновений его существования, в результате которых окисел по своим свойствам приближается к фазовому.

5. Показано, что тормозящее действие окисного слоя на процесс разряда кислорода на платине падает с временем жизни окисла, и обсуждены возможные механизмы этого явления.

6. Показано, что электрохимическая адсорбция кислорода на платине облегчается при наличии адсорбированного водорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta Phys.-Chim. URSS, 3, 791, 193
2. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Ac Phys. Chim URSS, 4, 911, 1936.
3. А. И. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 77 1936.
4. Б. В. Эршлер, Acta Phys.-Chim. URSS, 7, 327, 1937.
5. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., 14, 886, 1940.
6. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 14, 1200, 1940.
7. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 18, 9, 1949.
8. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc. A, 126, 446, 1929.
9. Butler u. Armstrong, Proc. Roy. Soc. A, 137, 604, 1932.
10. A. Hickling, Trans. Farad. Soc., 61, 333, 1945.
11. F. R. Mayer, G. Ronge, Z. ang. Chem.. 52, 637, 1933.
12. М. И. Темкин, Журн. физ. хим., 14, 886, 1940.
13. Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., 18, 131, 1944.

ФАЗОВЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ—ГАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ. III

И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова

Изучение фазовых и объемных соотношений в системе метанол — азот — ород при высоких давлениях является продолжением систематических педований, проводимых в этой области в нашей лаборатории [1]. Экспеиентальная установка, методика проведения эксперимента, очистка и лиз газов остались прежними [1].

Примененный для исследования химически чистый дважды перегнаний метанол имел удельный вес 0,7869 при 25° С, вместо 0,7866 по литераным данным [2]. Если принять, что разница в удельных весах вызвана месью воды, то метанол содержал ее 0,1% (вес.).

Наши измерения растворимости азота в метаноле при 25° С являются должением измерений И. Р. Кричевского и Е. С. Лебедевой [3], еденных до 287 атм. Обе серии данных хорошо укладываются на одну мую (рис. 1).

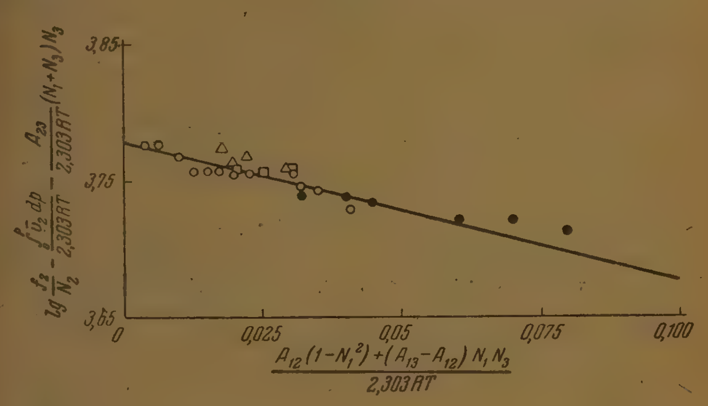


Рис. 1. Растворимость водорода в метаноле при 25° С из его смесей с азотом. ○ — 100% водорода, △ — 75% водорода, □ — 66,8% водорода, □ — 67,2% водорода, ● — 21,7% водорода

Растворимость водорода в метаноле при температурах 21, 90 и 140° С давлениях до 300 атм измерили И. Р. Кричевский, Н. М. Жаворонков Д. С. Циклис [4], при температуре 25° С и давлениях до 190 атм ролич с сотрудниками [5] и при 25° С и давлении 100 атм И. Р. Ипаев, С. И. Дружина-Артемович и В. И. Тихомиров [6].

Данные, полученные этими исследователями, различаются между бой в среднем на 10%. Результаты наших измерений согласуются с данми, полученными И. Р. Ипатьевым и его сотрудниками.

Мы оцениваем погрешность при измерении растворимости чистых зов в 0,5%, газовых смесей в 2—3%.

Ошибка при измерении объемов составляла 0,2%.

Таблица 1

Растворимость и молярные объемы насыщенных растворов азота в метаноле при 25°С

Давление, атм	Молярная доля азота·10^2	Молярный объем, см³
250	5,34	—
293	5,94	40,06
337	6,62	39,91
342	6,69	39,82
388	6,99	39,63
445	8,31	39,74
472	8,73	39,43
495	9,08	39,45
559	9,79	39,41
566	10,5	39,22
746	12,3	

Таблица 3

Растворимость и молярные объемы насыщенных растворов водорода в метаноле при 25°С

Давление, атм	Молярная доля водорода·10^2	Молярный объем, см³
48,2	0,748	40,45
91,7	1,42	40,20
113	1,75	40,11
129	1,98	39,65
147	2,27	39,89
168	2,55	39,62
183	2,75	39,49
212	3,16	39,61
246	3,62	39,41
260	3,74	39,34
292	4,11	39,10
424	5,55	38,56
437	5,81	38,48
493	6,40	38,17
507	6,56	38,12
582	7,47	37,77

Таблица 2

Молярные объемы ненасыщенных растворов азота в метаноле при 25°С, см³/моль

Давление, атм											
97,8		291		388		472		579		775	
$N_2 \cdot 10^2$	v	$N_2 \cdot 10^2$	v	$N_2 \cdot 10^2$	v	$N_2 \cdot 10^2$	v	$N_2 \cdot 10^2$	v	$N_2 \cdot 10^2$	v
0,00	40,27	0,00	39,49	0,00	39,28	0,00	38,93	0,00	38,63	0,00	38,15
1,05	40,29	1,52	39,51	1,29	39,10	4,85	39,10	2,96	38,80	8,23	38,28
1,35	40,34	3,47	39,78	4,44	39,28	6,71	39,17	4,71	38,68	11,3	38,43
—	—	4,99	39,83	5,19	39,40	8,05	39,30	5,71	38,69	12,2	38,45
—	—	—	—	5,41	39,28	—	—	8,21	38,92	—	—
—	—	—	—	6,33	39,40	—	—	8,44	38,92	—	—

Таблица 4

Молярные объемы ненасыщенных растворов водорода в метаноле при 25°С, см³/моль

Давление, атм							
97,8		195		388		582	
$N_2 \cdot 10^2$	v	$N_2 \cdot 10^2$	v	$N_2 \cdot 10^2$	v	$N_2 \cdot 10^2$	v
0,000	40,27	0,000	39,94	0,00	39,28	0,00	38,64
0,599	40,17	0,801	39,81	1,36	39,05	2,82	38,21
0,774	40,18	1,77	39,76	3,18	38,87	4,34	38,09
1,59	40,13	2,41	39,75	4,46	38,76	6,35	37,87
—	—	—	—	5,93	38,69	7,47	37,77

Таблица 5

Совместная растворимость азота и водорода в метаноле при 25°C

атм	Состав газовой смеси (% объемн.)							
	H_2—75,0; N_2—25,0		H_2—67,2; N_2—32,8		H_2—66,8; N_2—33,2		H_2—21,7; N_2—78,3	
	Молярная доля растворенного газа·10^2							
	водород	азот	водород	азот	водород	азот	водород	азот
135	1,43	0,754	—	—	—	—	0,473	2,28
129	-	—	1,42	1,01	—	—	—	—
142	1,67	0,826	—	—	—	—	—	—
163	1,86	0,940	—	—	—	—	—	—
166	—	—	1,79	1,25	—	—	0,623	2,98
188	—	—	—	—	—	—	0,723	3,40
203	—	—	—	—	2,10	1,51	—	—
224	2,54	1,21	—	—	—	—	—	—
268	—	—	—	—	—	—	1,03	4,60

Таблица 6

олярные объемы насыщенных растворов азотоводородных смесей в метаноле при 25°C, см³/моль. (Состав газовой смеси % объемн.)

Давление, атм	Эксп.	Вычисл.
Водород—75%, азот—25%.		
125	40,11	40,26
142	40,01	40,20
163	39,91	40,12
224	39,61	39,88
Водород—66,8%, азот—33,2%		
203	39,73	39,94
Водород—67,2%, азот—32,8%		
129	40,15	40,21
166	39,95	40,05
Водород—21,7%, азот—78,3%		
123	40,34	40,09
166	40,15	39,86
188	40,08	39,76
268	39,82	39,35
359	39,52	38,27
378	39,51	38,82

Растворимость малорастворимых газов в жидкостях под давлением хорошо передается уравнениями:

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln K_2 (P_1^\circ, T) + \int_{P_1^\circ}^{P} \bar{v}_2 \, dP - A_{12} (1 - N_1^2), \quad (1)$$

$$RT \ln \frac{f_3}{N_3} = RT \ln K_3 (P_1^\circ, T) + \int_{P_1^\circ}^{P} \bar{v}_3 \, dP - A_{13} (1 - N_1^2) \quad (2)$$

для бинарных растворов и

$$RT\ln\frac{f_2}{N_2} = RT\ln K_2(P_1^{\circ}, T) + \int\limits_{P_1^{\circ}}^{P} \bar{v}_2\,dP - A_{12}(1-N_1^2) + A_{23}N_3^2 + (A_{12}+A_{23}-A_{13})N_1N_3, \quad (3)$$

$$RT\ln\frac{f_3}{N_3} = RT\ln K_3(P_1^{\circ}, T) + \int\limits_{P_1^{\circ}}^{P} \bar{v}_3\,dP - A_{13}(1-N_1^2) + A_{23}N_2^2 + (A_{13}+A_{23}-A_{12})N_1N_2 \quad (4)$$

для тройных растворов.

В уравнениях (1), (2), (3) и (4) f и N означают летучесть и молярну[ю] долю растворенного вещества, $K(P_1^{\circ}, T)$ — коэффициент Генри при давл[е]нии насыщенного пара чистого растворителя, $\bar{v}_2$ и $\bar{v}_3$ — парциальные м[о]лярные объемы растворенных газов при бесконечном разведении раствор[а], A_{12}, A_{13} и A_{23} — константы, зависящие только от температуры T [и] давления P, R — газовая постоянная, P_1° — упругость пара чистого рас[т]ворителя. Нижний индекс 1 относится к растворителю, индексы 2 и [3] к растворенным веществам.

В табл. 7 и 8 приведены значения парциальных молярных объемо[в] азота и водорода в их бесконечно разбавленных растворах в метаноле пр[и] 25° С, вычисленные по данным о зависимости молярного объема раствор[а] от его состава (табл. 2 и 4).

Таблица 7

Парциальные молярные объемы водорода в его бесконечно разбавленном растворе в метаноле при 25°С, см³

Давление, атм,	97,8	195	388	582
$\bar{v}_2$	32,1	31,8	30,7	27,3

По данным И. Р. Кричевского и А. А. Ильинской [7], парциальные молярные объемы азота и водорода в метаноле равны соответственно 36 и 52 см³. Кривые $\bar{v}_2 - P$ и $\bar{v}_3 - P$, построенные по нашим экспериментальным данным, при равном нулю давлении дают значения $\bar{v}_2$ и $\bar{v}_3$, совпадающие со значениями, полученными И. Р. Кричевским и А. А. Ильинской.

Таблица 8

Парциальные молярные объемы азота в его бесконечно разбавленном растворе в метаноле при 25°С, см³

Давление, атм	97,8	291	388	472	579	775
$\bar{v}_3$	49,3	45,2	43,0	42,5	41,2	40,7

Зависимость молярных объемов растворов азота и водорода в метаноле состава оказалась прямолинейной. Следовательно, парциальные молярe объемы газов в этих растворах не зависят от состава раствора, что, вою очередь, влечет за собой незаимость от давления коэффициен- A_{12} и A_{13}.

В табл. 9 приведены значения эффициентов Генри и констант A_{12} A_{13}, которые мы вычислили по авнениям (1) по экспериментальм данным табл. 1 и 3.

Таблица 9

Константы A и коэффициенты Генри для водорода и азота, растворенных в метаноле, при 25°С

Газ	K ат/мол. доля	A, см³ атм
Водород . . .	5900	15900
Азот	3810	54900

По литературным данным коэфциенты Генри для азота и водоро-, растворенных в метаноле, при ° С равны соответственно 4250 м/мол. доля и 6350 атм/мол. доля.

Если A_{23} [уравнения (3) и (4)] также не зависит от давления, то молярный ъем трехкомпонентного раствора должен передаваться уравнением [7]:

$$V = v_1^0 N_1 + \bar{v}_2 N_2 + \bar{v}_3 N_3, \tag{5}$$

е v_1^0— молярный объем чистого растворителя*.

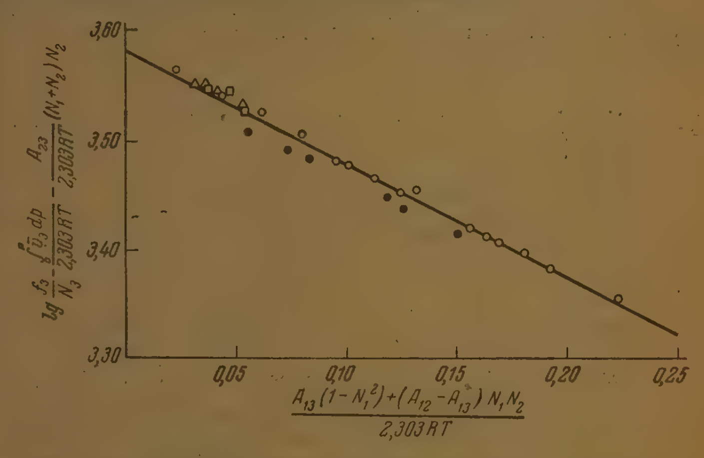


Рис. 2. Растворимость азота в метаноле при 25°С из его смесей с водородом. ○ — 100% азота, ● — 78,3% азота, □ — 32,8% азота, □ — 33,2% азота, △ — 25% азота

Совпадение экспериментальных значений молярных объемов с вычисенными по уравнению (5) (табл. 6) свидетельствует о независимости A_{23} т давления. В этом случае экспериментальные данные по растворимости истого газа и этого же газа из смеси можно совместить на одной и той же рямой (рис. 1 и 2).

Летучести азота и водорода вычислили Деминг и Шуп [10], летучести тих газов в их смесях вычислил П. Е. Большаков [11].

Значение A_{23}, найденное нами по методу наименьших квадратов, равно −31 280 см³ атм.

Из рис. 1 и 2 видно, что экспериментальные данные хорошо передаются уравнениями (1), (2), (3) и (4).

* Значения молярных объемов метанола см. [9].

Объемные соотношения в насыщенных растворах

В насыщенных растворах газов в жидкостях соблюдается соотношение [1]

$$v_{нас.} = v_1^0 + BN_2, \quad (6)$$

где v_1^0 — молярный объем чистого растворителя при давлении его насыщенного пара P_1°, N_2 — молярная доля растворенного вещества, B — константа, зависящая только от температуры, определяется выражением:

$$B = \bar{v}_2 - v_1^0 - Kv_1^0\beta_1^0. \quad (7)$$

В уравнении (7) K — коэффициент Генри при давлении насыщенного пара растворителя, β_1^0 — коэффициент сжимаемости чистого растворителя при этом же давлении.

Уравнение (6) хорошо передает объемные соотношения в насыщенных растворах водорода и азота в метаноле при 25° С (рис. 3).

Мы вычислили значения коэффициентов B по уравнению (7) и сравнили (табл. 10) их со значениями этого коэффициента, определенными по данным табл. 1 и 3.

Таблица 10

Коэффициенты B для систем метанол—азот и метанол — водород при 25° С, см³/мол. доля

Газ	Эксп.	Выч.
Водород	—38,9	—36,2
Азот	—13,4	—9,5

Совпадение значений коэффициентов B можно считать удовлетворительным.

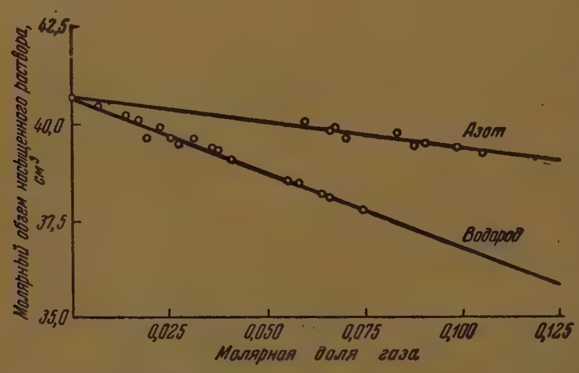


Рис. 3. Молярные объемы насыщенных растворов водорода и азота в метаноле при 25° С.

Выводы

1. Исследованы растворимость и объемное поведение растворов водорода в метаноле при 25° С и давлениях от 50 до 600 атм, азота в метаноле при 25° С и давлениях от 250 до 750 атм.

2. Исследованы растворимости и плотности растворов четырех азотоводородных смесей разного состава в метаноле при 25° С и давлениях до 400 атм.

3. Вычислены парциальные молярные объемы водорода и азота, растворенных в метаноле, при различных давлениях и 25° С.

4. Показано, что экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнениями для разбавленных растворов неэлектролитов.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
23.V.1950

ЛИТЕРАТУРА

И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Журн. физ. хим., 22, 1116, 1948; 24, 177, 1950.

Справочник физических, химических и технологических величин, т. 5.

И. Р. Кричевский и Е. С. Лебедева, Журн. физ. хим., 21, 715, 1947.

И. Р. Кричевский, Н. М. Жаворонков и Д. С. Циклис, Журн. физ. хим., 9, 317, 1937.

P. K. Frolich, E. J. Tauch a. J. J. Peer, Ind. Eng. Chem., 23, 548, 1931.

В. В. Ипатьев, С. И. Дружина-Артемович, В. И. Тихомиров, Журн. общ. хим., 1 (63), 594, 1931.

И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская, Журн. физ. хим., 19, 631, 1945.

G. Just, Z. phys. Chem., 37, 342, 1901.

P. Bridgman, Proc. Amer. Acad., 49, 1, 1913.

W. Deming a. L. Shupe, Phys. Rev., 37, 638, 1931; 38, 848, 1932.

П. Е. Большаков, Журн. физ. хим., Сборник работ по физической химии, 1948.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ОБМЕННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ В ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ ИЗ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТ[ОВ] ЛИТИЯ И ЦЕЗИЯ

Е. П. Дергунов

На основании большого экспериментального материала по термическо[му] анализу А. Г. Бергманом и Н. С. Домбровской [1] была предложе[на] классификация взаимных систем и их топология. В основу классификац[ии] положены величины теплового эффекта реакции взаимного обмена.

В последнее время, в связи с исследованием взаимных систем с рез[ко] выраженным комплексообразованием, А. Г. Бергманом с сотрудниками [2, ...] были разработаны новые типы взаимных систем: адиагональные, поясн[ые] и другие.

Если на одной или более из боковых двойных сторон взаимно[й] системы образуются соединения, то, наряду с реакцией обмена, происходя[т] реакции комплексообразования, т. е. реакции образования соединени[й]. В том случае, когда свободная энергия реакции обмена превышает сво[бодную] энергию реакции комплексообразования, образуются систем[ы] диагонального типа; в обратном случае — адиагонального типа. Диаго[нальный] и адиагональный типы являются топологическими изомерами [4].

В состав исследованной в настоящей статье тройной взаимной систем[ы] входят хлориды и сульфаты лития и цезия. Тепловой эффект реакци[и] обмена

$$Li_2Cl_2 + Cs_2SO_4 \rightarrow Cs_2Cl_2 + Li_2SO_4, \quad (1)$$

вычисленный из теплот образования соответствующих соединений, равен 6,36 ккал на г-экв. Две аналогичные системы, а именно: $Li_2Cl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow Na_2Cl_2 + Li_2SO_4$, изученная М. А. Клочко [5] и $Li_2Cl_2 + K_2SO_4 \rightarrow K_2Cl_2 + Li_2SO_4$, изученная О. С. Домбровской [6], имеют тепловой эффект: первая 4,68 ккал и вторая 5,73 ккал на г-экв.

В исследованной мною системе (1), в отличие от системы, изученной М. А. Клочко, не образуются непрерывные твердые растворы в двойных системах. Мы имеем простые эвтектические системы для трех двойных сторон, и для четвертой — образование двух соединений: 1 : 1 $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ с явным максимумом на равновесной диаграмме и 4 : 1 $4Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ также с максимумом.

Сульфат лития, как и другие соли лития, не образует твердых растворов с соответственными солями щелочных металлов. Однако существует целый ряд комплексов типа двойных солей. Причем, склонность к образованию комплексов с другими солями щелочных металлов у остальных солей лития не так ясно выражена, как у сульфата лития.

Система из сульфатов лития и натрия дает сложную и не вполне установленную диаграмму. Она была тщательно изучена Накеном [7], М. А. Клочко [5] и другими авторами. На диаграмме очень слабо проявляются соединения $2Li_2SO_4 \cdot 3Na_2SO_4$ и $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, хотя путем кристаллизации из водных растворов ни одно из них получить не удалось.

Система $Li_2SO_4 - K_2SO_4$, исследованная разными авторами, дает конгруентное соединение $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$.

В системах $Li_2SO_4 - Rb_2SO_4$ и $Li_2SO_4 - Cs_2SO_4$, впервые исследованных ю, образуются по два соединения с явными максимумами при соотно-иях солей 1:1 и 4:1.

Соединения $Li_2SO_4 \cdot Rb_2SO_4$ и $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ были получены из водных творов путем кристаллизации и была определена температура плавле-і их, которая совпала с соответствующими температурами на диафраг-х плавкости.

Итак, мы видим образование соединения во всех рассмотренных суль-тных двойных системах, причем в исследованных мною системах рубидием и цезием) оно особенно ярко выступает. В этих комплексах ла двойных солей ион лития входит в центральное ядро, и способность комплексообразованию для сульфатных систем возрастает с увеличением нного радиуса щелочного металла, находящегося вне комплексного ра, от натрия к цезию. Хотя в настоящее время и не представляется зможным выразить эту зависимость в строгой математической форме, л не менее существование зависимости между способностью к ком-ексообразованию и размерами ионных радиусов (главным образом тионов), входящих в состав солей, несомненно.

Взаимная система Li, Cs ‖ Cl, SO_4 относится к системам адиагональ-го типа с одним адиагональным сечением $Cs_2Cl_2 - Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$. Диа-нальное сечение $Cs_2Cl_2 - Li_2SO_4$ не имеет характера двойной системы, является триангулирующим. Такие системы А. Г. Бергман [2] назы-ет адиагональными с подчиненным диагональным сечением.

Для расчета величин условных термохимических эффектов реакции мена и комплексообразования необходимо знание теплот образования лей, составляющих данную систему, и теплоты образования комплекса. эплоты образования большинства простых солей приводятся в термо-мических справочниках [8], но теплоты образования комплексов типа юйных солей известны только для следующих: $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$ — 5,36 ккал, $_2SO_4 \cdot SrSO_4$ — 4,45 ккал и $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ — 2,23 ккал.

Исходя из близости значений теплот образования солей K_2SO_4 и $_2SO_4$, мы для расчета условно приняли теплоту образования $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ з образующих солей равной 2,5 ккал (а из элементов — 687,58 ккал).

Приводим расчет триангулирующих сечений для системы i, Cs ‖ Cl, SO_4 (рис. 6).

Реакции обмена (точка конверсии *А*)

$$Li_2Cl_2 + Cs_2SO_4 = Cs_2Cl_2 + Li_2SO_4$$

твечает тепловой эффект 6,36 ккал.

Для реакции комплексообразования (точка конверсии *Б*)

$$2Cs_2SO_4 + Li_2Cl_2 = Cs_2Cl_2 + Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$$

олучается величина 7,62 ккал.

Расчеты по уравнению (точка конверсии *В*)

$$Li_2Cl_2 + Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4 = Cs_2Cl_2 + 2Li_2SO_4$$

ают 5,11 ккал.

Таким образом триангулирующими сечениями по расчету являются $s_2Cl_2 - Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ и $Cs_2Cl_2 - Li_2SO_4$.

Экспериментальная часть

Исследование взаимной системы выполнено визуально-политермическим методом платиновом тигле с применением платино-платинородиевой термопары. Определение емпературы появления первых кристаллов производилось не меньше двух раз для аждого сплава. Отмечалась также температура исчезновения твердой фазы. Во время пределений производилось энергичное помешивание расплава. Соли для исследова-ия применялись химически чистые (ч. д. а.) обезвоженные. Составы выражены в олекулярных процентах.

Таблица

Двойные системы: % — молекулярные, t° — температура появления первых кристаллов

Li_2SO_4 — Cs_2SO_4

Li_2SO_4 %	t°	Li_2SO_4 %	t°	Li_2SO_4 %	t°	Li_2SO_4 %	t°
0	1020	27,5	765	42	720	75	64[illegible]
5	987	30	738	45	730	77,5	63[illegible]
10	943	32,5	714	50	738	80	63[illegible]
15	892	35	690	55	734	85	63[illegible]
20	840	38	696	60	724	90	63[illegible]
25	792	40	712	65	710	95	78[illegible]
					686	100	85[illegible]

Li_2Cl_2 — Cs_2Cl_2

Li_2Cl_2 %	t°	Li_2Cl_2 %	t°	Li_2Cl_2 %	t°	Li_2Cl_2 %	t°
0	640	32,5	488	52,5	358	70	435
5	626	35	465	55	346	75	477
10	606	37,5	442	57,5	335	80	518
15	582	40	417	60	346	85	554
20	566	42,5	396	62,5	368	90	578
25	542	45	387	65	390	95	595
30	508	50	367	67,5	412	100	606

Li_2Cl_2 — Li_2SO_4

Li_2SO_4 %	t°	Li_2SO_4 %	t°	Li_2SO_4 %	t°	Li_2SO_4 %	t°
0	606	30	546	55	484	80	570
5	600	35	532	57,5	493	82,5	574
10	590	40	518	60	502	85	580
15	580	45	504	65	520	90	628
20	570	50	488	70	538	95	738
25	558	52,5	480	75	556	100	856

Cs_2Cl_2 — Cs_2SO_4

Cs_2SO_4 %	t°	Cs_2SO_4 %	t°	Cs_2SO_4 %	t°	Cs_2SO_4 %	t°
0	636	28,5	553	55	688	75	812
5	628	30	560	60	712	80	867
10	620	35	590	62,5	724	85	918
15	605	40	618	65	736	90	965
20	588	45	642	70	758	95	998
25	567	50	665	72,5	784	100	1020

Диаграммы плавкости двойных систем, ограничивающих квадрат со-ва, исследованы разными авторами.

Система $Li_2Cl_2 — Li_2SO_4$ [5] образует эвтектику при 478° и 53,5% SO_4 и имеет точку перехода при 575° и 85,5% Li_2SO_4, отвечающую пературе полиморфного превращения Li_2SO_4 (табл. 1, рис. 1).

Система $Cs_2Cl_2 — Cs_2SO_4$ (6) — по моим данным эвтектика — отвечает 29% SO_4 и 553° и имеет точку перехода при 760° и 70% Cs_2SO_4, отвечающую температуре полиморфного превращения Cs_2SO_4 (табл. 1, рис. 2).

Система $Li_2Cl_2 — Cs_2Cl_2$ исследована мною впервые. Эвтектика соответствует 58,5% Li_2Cl_2 и 332°. Со стороны Cs_2Cl_2 выявлена точка перехода и 397° и 58% Cs_2Cl_2, отвечающая температуре полиморфного превращения Cs_2Cl_2 (табл. 1, рис. 1).

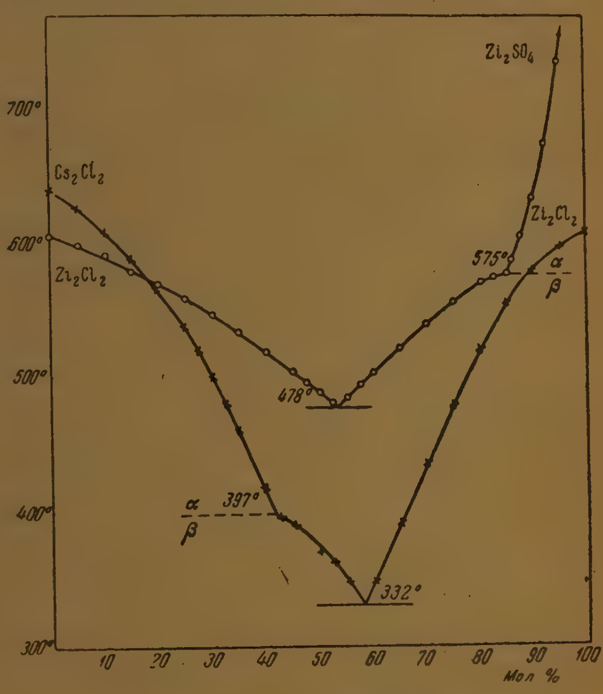


Рис. 1. Ликвидус двойных систем

Система $Li_2SO_4 — Cs_2SO_4$ впервые исследована мною. Она является наиболее интересной из всех четырех двойных систем. Термическое исследование указывает на существование двух конгруентных соединений: $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ (т. пл. 738°), $4Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ (т. пл. 637°). Путем кристаллизации из водных растворов нам удалось получить соединение $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$, и была определена температура плавления, которая совпала с температурой на диаграмме плавкости (738°). В этой системе имеются три эвтектические точки: 680° при 31% Li_2SO_4, 630° при 75,5% Li_2SO_4 и 620° при 89,5% Li_2SO_4 (табл. 1, рис. 2). Оба диагональных разреза $Cs_2Cl_2 — Li_2SO_4$ и $Li_2Cl_2 — Cs_2SO_4$ имеют довольно сложный вид и относятся к нестабильным (табл. 2, рис. 3).

Как видно из проекции квадрата поверхности кристаллизации (рис. 6), диагональ $Cs_2Cl_2 — Li_2SO_4$ пересекает поля кристаллизации Cs_2Cl_2, $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$, $4Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ и Li_2SO_4; точкам пересечения полей соответствуют температуры 530°, 518° и 566°.

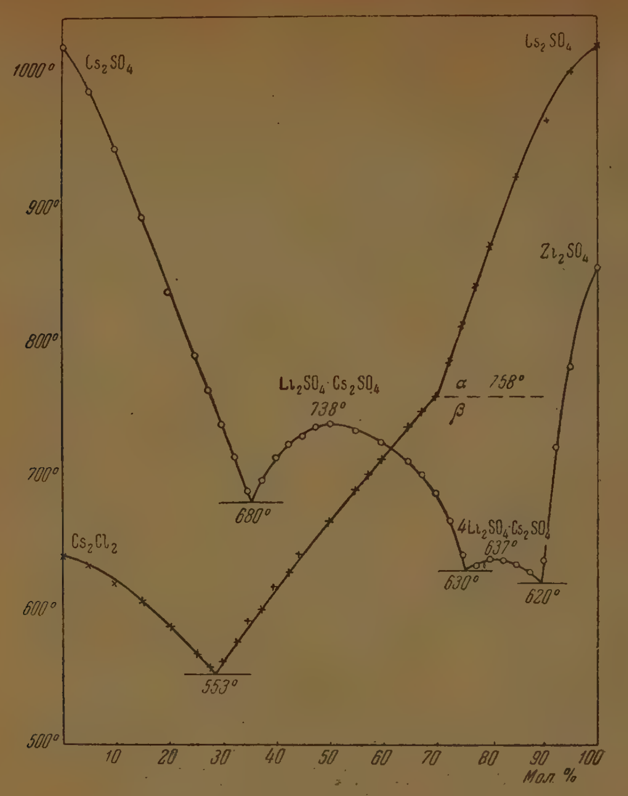


Рис. 2. Ликвидус двойных систем

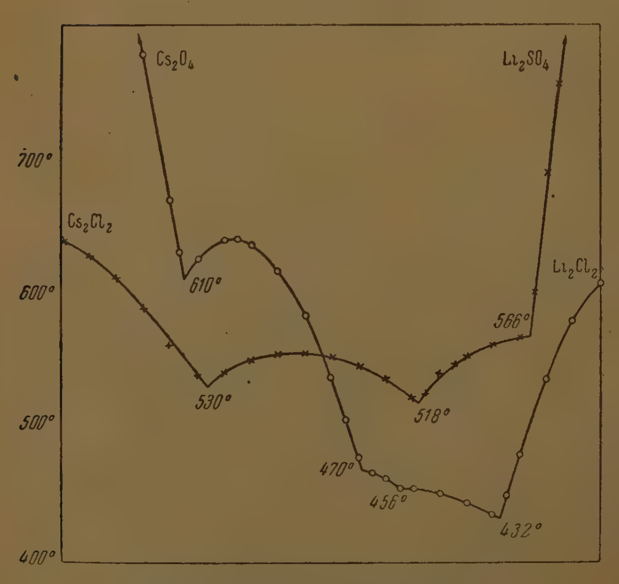


Рис. 3. Ликвидус диагональных разрезов

Таблица 2

Диагональные разрезы

Cs_2Cl_2 — Li_2SO_4

$_2SO_4$ %	t°	Li_2SO_4 %	t°	Li_2SO_4 %	t°	Li_2SO_4 %	t°
0	640	27	530	55	548	80	560
5	628	30	537	60	537	85	564
10	614	35	550	65	525	87	566
15	590	40	554	66	518	90	690
20	534	45	553	70	540	95	796
25	562	50	556	75	550	100	856

Li_2Cl_2 — Cs_2SO_4

$_2SO_4$ %	t°	Cs_2SO_4 %	t°	Cs_2SO_4 %	t°	Cs_2SO_4 %	t°
0	606	25	443	45	480	70	640
5	580	30	450	50	540	75	627
10	535	35	455	55	580	80	690
15	480	37,5	457	60	616	85	780
19	432	40	462	62,5	634		
22,5	437	43,5	470	65	642		

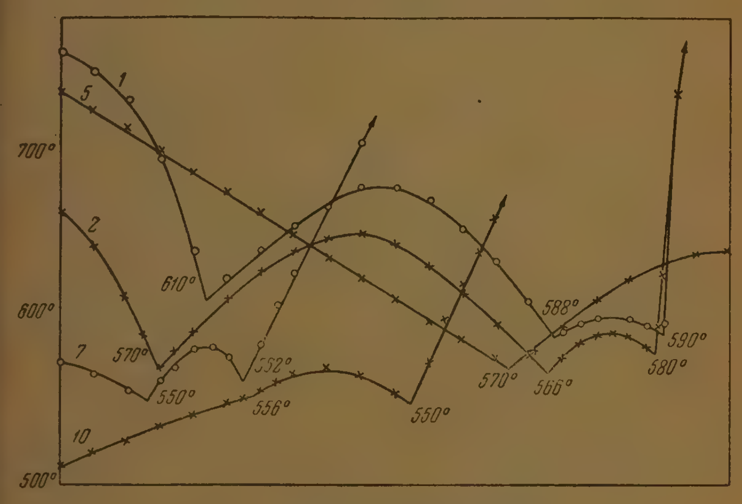


Рис. 4. Ликвидус тройных разрезов

Диагональ Li_2Cl_2 — Cs_2SO_4 аналогична предыдущей. Она пересекает кже поля кристаллизации обоих соединений и поля Li_2Cl_2, Li_2SO_4 и $_2SO_4$. Соответственно кривая ликвидуса состоит из пяти ветвей, которые ресекаются при температурах 432°, 457°, 470°, 610° и 624°.

Для уточнения поверхности кристаллизации было выполнено 15 разре- в через всю взаимную систему (рис. 6), которые дали возможность

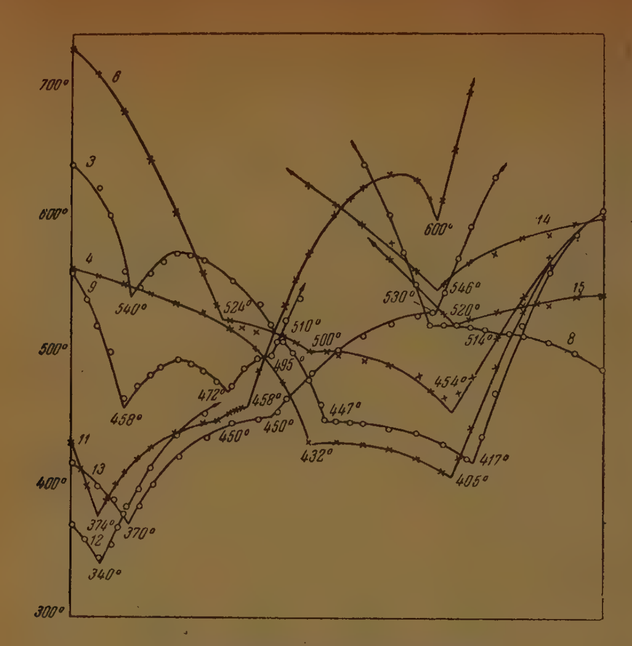


Рис. 5. Ликвидус тройных разрезов

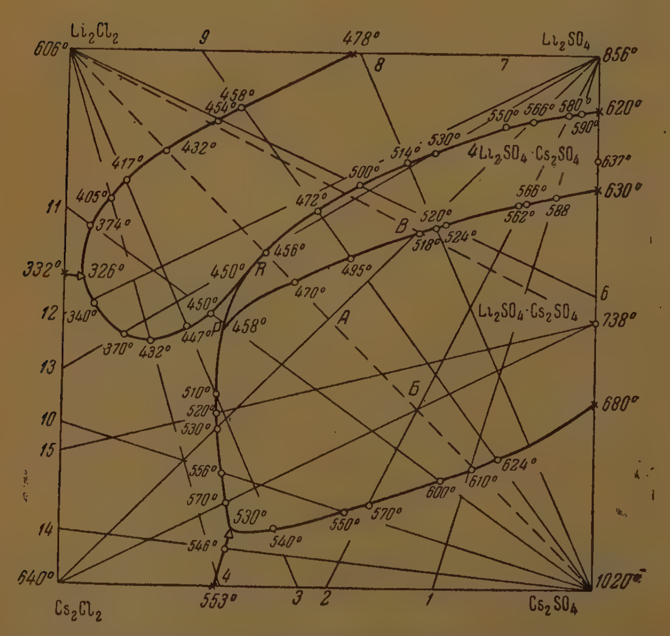


Рис. 6. Направление разрезов и триангуляция взаимной системы

ести на диаграмму точный ход кривых совместной кристаллизации изотерм, а также положение тройных эвтектических, переходной и ходной точек.

На рис. 4 и 5 приведены диаграммы плавкости для 15 тройных разов, расположение которых на квадрате видно из рис. 6. Характерным і взаимной системы является то, что все разрезы на некотором расстоли от двойной системы имеют один и более минимум в местах пересечеі с эвтектической линией.

Для более наглядного изображения хода линий совместной кристалзации одновременно двух твердых фаз (моновариантные равновесия при :const), а также уточнения положения и температур нонвариантных точек, ла выполнена проекция древа кристаллизации взаимной системы на іарную сторону $Li_2Cl_2 — Cs_2Cl_2$ (рис. 7). Соответственными буквами

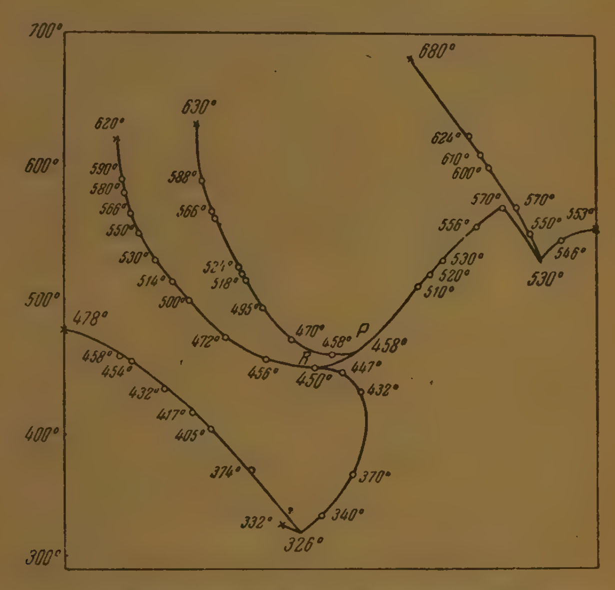


Рис. 7. Проекция древа кристаллизации взаимной системы на сторону $Li_2Cl_2—Cs_2Cl_2$

омечены тройные и переходные точки на квадрате (рис. 6) и проекции. іначение и состав нонвариантных точек системы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Точка	Характер точки	Температура	Состав в мол. % Li_2Cl_2	Cs_2Cl_2	Li_2SO_4	Cs_2SO_4	Равновесные фазы
E	Эвтектическая .	530°	—	68	10	22	Cs_2Cl_2, Cs_2SO_4, $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$
E	Эвтектическая .	326°	53,0	43,5	3,5	—	Li_2Cl_2, Cs_2Cl_2, Li_2SO_4
P	Переходная . .	458°	18	52	30	—	Cs_2Cl_2, $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$, $4Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$
R	Проходная . . .	450°	24,5	41,5	34	—	Cs_2Cl_2, Li_2SO_4, $4Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$

Общий вид проекции взаимной системы на квадрат состава привел на рис. 8, где даны поля кристаллизации, проведены изотермы через 5 а также произведена триангуляция. Как видно из рис. 8, квадрат раз вается на три треугольника.

В системе полностью очерчены поля кристаллизации компонентов двух соединений, найденных при изучении двойной системы; тройны соединений не найдено. Имеется, таким образом, всего шесть пол кристаллизации, занимающих различные площади, которые приводим в пр центах от общей площади квадрата состава: 8,17 Li_2Cl_2; 15,12 Cs_2C; 22,17 Li_2SO_4; 13,84 Cs_2SO_4; 32,0 $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ и 8,70 $4Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO$

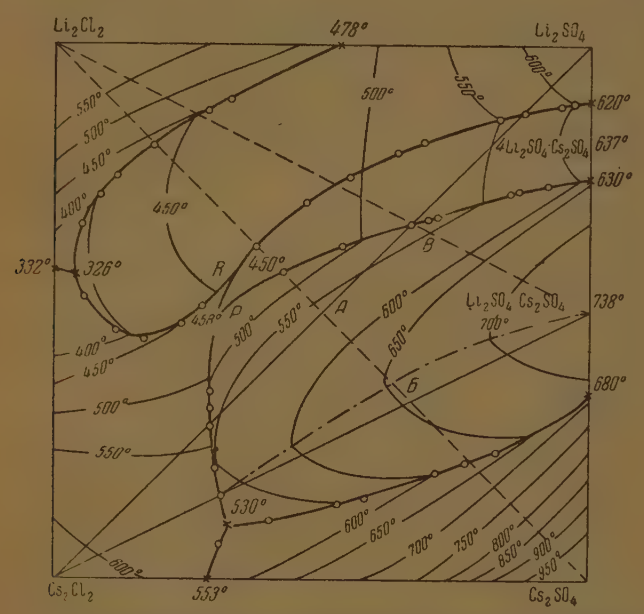


Рис. 8. Проекция ликвидуса взаимной системы с изотермами

Поле кристаллизации соединения $4Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ представлено в системе довольно большой площадью, однако оно имеет клинообразную форму и заканчивается переходной точкой *p* (рис. 8). В точке *p* ни при каких условиях не происходит полного застывания расплавов, а только изменяется характер кристаллизующихся фаз в результате разложения соединения $4Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$ на компоненты.

Следует отметить значительную устойчивость соединения $Li_2SO_4 \cdot Cs_2SO_4$, что проявляется в крутом подъема изотерм и в доминирующем значении по величине поля кристаллизации. В поле соединения, как это видно по ходу изотерм, имеется хребет полусингулярного характера.

Выводы

1. Исследованы поверхность застывания и диаграммы боковых двойных систем взаимной системы

$$Li_2Cl_2 + Cs_2SO_4 \rightarrow Cs_2Cl_2 + Li_2SO_4.$$

2. Впервые дана диаграмма «состав — температура плавления» двойной темы Li_2SO_4 — Cs_2SO_4, где установлено наличие соединений: $Li_2SO_4\cdot$ $_2SO_4$, конгруентно плавящегося при 738°, и $4Li_2SO_4\cdot Cs_2SO_4$, также груентно плавящегося при 637°.

3. На поверхности ликвидуса взаимной системы Li, Cs ‖ Cl, SO_4 поле сталлизации соединения $4Li_2SO_4\cdot Cs_2SO_4$ имеет треугольную форму клинивается») и заканчивается точкой двойного подъема («проходной кой).

4. Определены составы и температуры кристаллизации тройных эвтек- еских и переходных точек.

Москва

Поступила
25. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 61, 1451, 1929.
А. Г. Бергман и Г. А. Бухалова, Изв. Сек. физ.-хим. анализа, 19, 33, 1949.
А. Г. Бергман и Г. А. Бухалова, Журн. общ. химии, 20, 214, 1950.
Г. А. Бухалова, М. Л. Шолохович и А. Г. Бергман, ДАН СССР, 71, 2, 287, 1950.
М. А. Клочко, Журн. общ. химии, 3, 8, 1027, 1933.
О. С. Домбровская, Журн. общ. химии, 3, 8, 1007, 1933.
R. Nacken, Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläontol., 24, 1, 1907.
Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, 1949.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЛИЯНИЯ ДЛЯ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

I. КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЛИЯНИЯ МЕТАНА, ДЕЙТЕРОМЕТАНОВ, ЭТА И ДЕЙТЕРОЭТАНОВ

П. Г. Маслов и С. А. Антипина

Нахождение коэффициентов потенциальной энергии молекул являе одной из центральных задач теории колебательных спектров. Это впол естественно, так как при помощи них характеризуется электрическое п и, следовательно, потенциальная энергия колебаний многоатомных молек Зная системы коэффициентов потенциальной энергии, можно производ не только расчет и интерпретацию частот колебаний молекул, но и суд о многих свойствах их, например об изменениях прочности связей поляризуемостях и их первых производных, равновесных длинах вале ных связей, сродстве атомов к электрону и т. п.

Системы коэффициентов потенциальной энергии вычисляются из оп ных спектров частот молекул. Однако до настоящего времени все вни ние было сосредоточено на определении так называемых динамическ коэффициентов k_{ij}, входящих в выражение энергии:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} x_i x_j,$$

как функции обобщенных координат x_i. Но последнюю можно предст вить в иной, эквивалентной (1) форме, как функцию обобщенных си

$$Q_i = \frac{\partial \overline{U}}{\partial x_i} = - \sum_j k^*_{ij} x_j, \qquad (\ldots$$

а именно

$$\overline{U} = \frac{1}{2} \sum_{ij} k^*_{ij} Q_i Q_j. \qquad (\ldots$$

Таким образом, вместо коэффициентов k_{ij} есть возможность находи из опыта коэффициенты потенциальной энергии k^*_{ij}, которые назван нами коэффициентами влияния [1]. Коэффициенты влияния, в отличи от широко распространенных так называемых динамических коэффициенто k_{ij}, обладают рядом ценных преимуществ; прежде всего они, как пока зал Маянц [2], обладают свойством инвариантности относительно преобр зования обобщенных координат: значение коэффициента k^*_{ij}, характер зующего взаимное влияние обобщенных сил Q_i и Q_j, не зависит от тог как именно выбраны все остальные Q_k $(k \neq i,\ k \neq j)$. Например, дл трехатомной молекулы типа XYZ коэффициент влияния h^* связей X — и X — Z друг на друга остается неизменным, описывается ли молеку в валентно-силовых, или центрально-силовых координатах, в то врем как соответствующий динамический коэффициент в обеих системах имее существенно различные значения. Так, в метане это различие в значения h достигает 20%, а величины так называемой «силовой постоянной» отличаются более чем на 13%. Помимо инвариантности коэффициент

...ния родственных валентных связей практически связаны линейно с ...м других параметров, характеризующих связи. Наконец, производя ...ет частот колебаний при помощи коэффициентов влияния k^*_{ij}, мы ...учаем относительное распределение сил $Q_i = Q_{i0}e^{i\omega t}$ внутри молекул. Из всего сказанного следует, что динамические «постоянные» k_{ij}, в ...ности «силовые постоянные» k_x, по существу, не являются постоянными ...ишены физического смысла. Напротив, системы коэффициентов влия... k^*_{ij} дают однозначное описание электронного поля молекулы, и, сле...ательно, при помощи них можно объективно судить о тех или иных свой...х молекул, например, о прочности связей, поляризуемостях, равно...ных длинах связей, сродстве атомов, образующих связь, к электрону ...р. Отсюда понятен интерес к определению именно коэффициентов ...яния.

В настоящей статье рассмотрены коэффициенты влияния метана, ...терометанов, этана и дейтероэтана C_2D_6.

Метан и дейтерометаны

Определение коэффициентов влияния лучше всего начать с простейших ...екул. Для этой цели мы возьмем метан, как самую простую молекулу ...еводородов, содержащую лишь один тип валентных связей $C - H^{(i)}$. Для описания в качестве координат возьмем не изменения q_i и α_{ij} валент...х связей $C - H^{(i)}$ и углов $H^{(i)} - C - H^{(j)}$, соответственно, как обычно, отвечающие этим изменениям обобщенные силы Q_{q_i} и $Q_{\alpha_{ij}}$; конфигу...ция молекулы с обозначениями обобщенных координат дана на рис. 1; ...тенциальную функцию берем в виде:

$$\overline{U} = \frac{1}{2}\, k^*_q \sum_i Q^2_{q_i} + h^* \sum_{i,\,j} Q_{q_i} Q_{q_j} + \frac{1}{2}\, k^*_\alpha \sum_{i,\,j} Q^2_{\alpha_{ij}} + a^* \sum_{i,\,j} Q_{q_i} Q_{\alpha_{i,\,j}} + \\ + l^* \sum Q_{\alpha_{i,\,j}} Q_{\alpha_{ij}}. \qquad (4)$$

...равнение (4) написано с учетом дополнительного условия

$$\Sigma Q_{\alpha_{i,\,j}} = 0,$$

...оэтому под k^*_α, a^* и l^* следует понимать выражения $k^*_\alpha - O^*$, $a^* - b$ и $^* - O^*$, соответственно. Коэффициенты O^* и b^* характеризуют взаимодей...твие углов $H^{(i)} - C - H^{(k)}$ и связей $C - H^k$ с углами $H^k - C - H^j$, ...меющими с первыми лишь один общий атом ... Несомненно, что $O^* \ll k^*_\alpha$, $b^* < a^*$, $O^* < l^*$; ...онечно, отсюда еще нельзя считать $O^* \sim 0$ ... $b^* \sim 0$. Метан относится к группе симмет...ии T_d, поэтому в нем осуществляются: одно ...олностью симметричное колебание A_1, одно ...дважды вырожденное E и два трижды вы...рожденных колебания F. Следовательно, в ...спектре его следует ожидать четыре частоты; ...на опыте наблюдены только три: $\omega^{(A_1)}_q = 2914$ см$^{-1}$, $\omega^{(F)}_\alpha = 1304$ см$^{-1}$ и $\omega^{(F)}_q = 3022$ см$^{-1}$. Частота $\omega^{(E)}_\alpha$ мало интенсивна и в спектре не обнаружена.

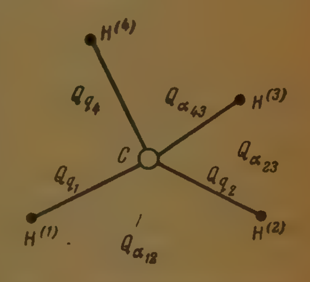


Рис. 1. Конфигурация метана

Итак, ясно, что для определения пяти постоянных влияния трех частот недостаточно. Вот почему для нашей цели следует привлечь экспериментальные спектры дейтерометанов: CH_3D, CH_2D_2, CHD_3, CD_4, имеющие

в общей сложности 24 частоты. Если учесть, что потенциальная энерг[ия] последних определяется той же функцией (4), то для нахождения [эти]х коэффициентов влияния имеется всего 27 экспериментальных частот; это вполне достаточно для точного определения искомой системы постоянн[ых] влияния.

Молекулы CH_3D и CHD_3 относятся к одной группе симметрии C_{3v}, так что их несимметризованные уравнения девятого порядка распадаю[тся] на два уравнения третьего порядка: для полностью симметричных ко[ле]баний A_1 и дважды вырожденных колебаний E. Молекула CH_2D_2 пр[и]надлежит к группе симметрии C_{2v}, поэтому при операциях симметр[ии] уравнение девятого же $(3N-6=3\cdot5-6=9)$ порядка распадается н[а] одно уравнение четвертого порядка для колебаний A_1, на два уравнен[ия] второго порядка для колебаний B_1 и B_2 и одно уравнение первого по[]рядка для колебаний A_2. Наконец, молекулы метана CH_4 и CD_4 относя[тся] к группе симметрии T_d; последние обладают симметризованными ур[ав]нениями первого порядка для колебаний A_1 и для колебаний E и одн[им] уравнением второго порядка для колебаний F.

Конфигурация молекул CH_3D, CH_2D_2 изображены на рис. 2.

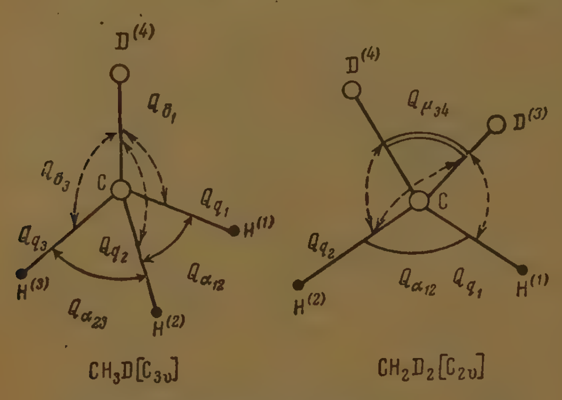


Рис. 2. Конфигурация молекул CH_3D, CH_2D_2

Симметризованные уравнения движения для всех пяти молекул состав[]лены по методу М. А. Ельяшевича [2]. Все они сведены в табл. 1, приче[м] матрицы кинематических коэффициентов, как известные, даны сразу [в] численном виде. Равновесные длины связей $C-H^{(i)}$ и $C-D^{(i)}$ был[и] приняты одинаковыми и равными 1,09 Å, равновесные значения угло[в] $H-C-H'$, $D-C-H$ и $D-C-D'$ считались во всех молекула[х] тетраэдрическими. В молекулах CH_3D, CHD_3 и CH_2D_2 углы не совс[ем] тетраэдрические; однако эта ошибка порядка 2—3° и не скажется сколько[-]нибудь на результаты расчета. Ангармоничность колебаний учтена п[о] Маннебаку [3].

Расчет коэффициентов влияния был выполнен методом комбинирован[]ного наискорейшего спуска [4], причем исходная система коэффициенто[в] была получена приближенным методом [5], что существенно сократил[о] всю работу. Для нахождения явных функций

$$a^*=f_1(k_q^*),\quad k_\alpha^*=f_2(k_q^*),\quad h^*=f_3(k_q^*)\ \text{и}\ l^*=f_4(k_q^*)$$

были использованы экспериментальные частоты метана, так как из 2[7] частот на опыте наиболее точно измерены частоты метана (работа с дей[]терометанами сопряжена с большими трудностями). Подставив частоты

Симметризованные уравнения движения для метана и дейтерометанов

Метан CH_4

Колебания A_1

$$[(k_q^* + 3h_\alpha^*)\lambda - 1]\, Q_q^{(A_1)} = 0$$

Колебания E

$$[(k_\alpha^* - 2l^*)\lambda - 3]\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

Колебания F

$$[(k_q^* - h_\alpha^*)\lambda - 1{,}121]\, Q_q^{(F)} + (\sqrt{2}a^*\lambda + 0{,}240)\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

$$(\sqrt{2}a^*\lambda + 0{,}240)\, Q_q^{(F)} + (k_\alpha^*\lambda - 2{,}484)\, Q_\alpha^{(F)} = 0$$

CD_4

Колебания A_1

$$[(k_q^* + 3h_\alpha^*)\lambda - 0{,}522]\, Q_q^{(A_1)} = 0$$

Колебания E

$$[(k_\alpha^* - 2l^*)\lambda - 1{,}535]\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

Колебания F

$$[(k_q^* - h_\alpha^*)\lambda - 0{,}642]\, Q_{q'}^{(F)} + (\sqrt{2}a^*\lambda + 0{,}240)\, Q_\alpha^{(F)} = 0$$

$$(\sqrt{2}a^*\lambda + 0{,}240)\, Q_{q'}^{(F)} + (k_\alpha^*\lambda - 1{,}507)\, Q_\alpha^{(F)} = 0$$

CH_3D

Колебания A_1

$$(k_q^*\lambda - 0{,}612)\, Q_{q'}^{(A_1)} + (\sqrt{3}h_\alpha^*\lambda + 0{,}052)\, Q_q^{(A_1)} + (-\sqrt{3}a^*\lambda - 0{,}147)\, Q_\alpha^{(A_1)} = 0$$

$$(\sqrt{3}h_\alpha^*\lambda + 0{,}052)\, Q_{q'}^{(A_1)} + [(k_q^* + 2h_\alpha^*)\lambda - 1{,}031]\, Q_q^{(A_1)} + (a^*\lambda + 0{,}085)\, Q_\alpha^{(A_1)} = 0$$

$$(-\sqrt{3}a^*\lambda - 0{,}147)\, Q_{q'}^{(A_1)} + (a^*\lambda + 0{,}085)\, Q_q^{(A_1)} + (2k_\alpha^*\lambda - 1{,}242)\, Q_\alpha^{(A_1)} = 0$$

Колебания E

$$[(k_q^* - h_\alpha^*)\lambda - 1{,}121]\, Q_q^{(E)} + (-a^*\lambda - 0{,}169)\, Q_\delta^{(E)} + (a^*\lambda + 0{,}169)\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

$$(-a^*\lambda - 0{,}169)\, Q_q^{(E)} + [(k_\alpha^* - l^*)\lambda - 2{,}742]\, Q_\delta^{(E)} + (-l^*\lambda - 0{,}258)\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

$$(a^*\lambda + 0{,}169)\, Q_q^{(E)} + (-l^*\lambda - 0{,}258)\, Q_\delta^{(E)} + [(k_\alpha^* - l^*)\lambda - 2{,}01]\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

CHD_3

Колебания A_1

$$(k_q^*\lambda - 1{,}091)\, Q_q^{(A_1)} + (\sqrt{3}h_\alpha^*\lambda + 0{,}052)\, Q_{q'}^{(A_1)} + (-\sqrt{3}a^*\lambda - 0{,}147)\, Q_\alpha^{(A_1)} = 0$$

$$(\sqrt{3}h_\alpha^*\lambda + 0{,}052)\, Q_q^{(A_1)} + [(k_q^* + 2h_\alpha^*)\lambda - 0{,}552]\, Q_{q'}^{(A_1)} + (a^*\lambda + 0{,}085)\, Q_\alpha^{(A_1)} = 0$$

$$(-\sqrt{3}a^*\lambda - 0{,}147)\, Q_q^{(A_1)} + (a^*\lambda + 0{,}085)\, Q_{q'}^{(A_1)} + (2k_\alpha^*\lambda - 0{,}752)\, Q_\alpha^{(A_1)} = 0$$

Колебания E

$$[(k_q^* - h_\alpha^*)\lambda - 0{,}612]\, Q_{q'}^{(E)} + (-a^*\lambda - 0{,}170)\, Q_\delta^{(E)} + (a^*\lambda + 0{,}170)\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

$$(-a^*\lambda - 0{,}170)\, Q_{q'}^{(E)} + [(k_\alpha^* - l^*)\lambda - 1{,}521]\, Q_\delta^{(E)} + (-l^*\lambda - 0{,}014)\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

$$(a^*\lambda + 0{,}170)\, Q_{q'}^{(E)} + (-l^*\lambda - 0{,}014)\, Q_\delta^{(E)} + [(k_\alpha^* - l^*)\lambda - 2{,}254]\, Q_\alpha^{(E)} = 0$$

Продолжение табл. 1

CH_2D_2

Колебания A_1

$$[(k_q^* + h_\alpha^*)\lambda - 0{,}582]\, Q_q^{(A_1)} + (2h_\alpha^*\lambda + 0{,}060)\, Q_{q'}^{(A_1)} \left(\frac{a^*}{\sqrt{2}}\cdot\lambda + 0{,}120\right) Q_\alpha^{(A_1)} + \left(-\frac{a^*}{\sqrt{2}}\lambda - 0{,}120\right) Q_\delta^{(A_1)} = 0$$

$$(2h_\alpha^*\lambda + 0{,}060)\, Q_q^{(A_1)} + [(k_q^* + h_\alpha^*)\lambda - 1{,}061]\, Q_{q'}^{(A_1)} + \left(-\frac{a^*}{\sqrt{2}}\lambda - 0{,}120\right) Q_\alpha^{(A_1)} + \left(\frac{a^*}{\sqrt{2}}\lambda + 0{,}120\right) Q_\delta^{(A_1)} = 0$$

$$\left(\frac{a^*}{\sqrt{2}}\lambda + 0{,}120\right) Q_q^{(A_1)} + \left(-\frac{a^*}{\sqrt{2}}\lambda - 0{,}120\right) Q_{q'}^{(A_1)} + \left[\left(\frac{5}{4}k_\alpha^* - \frac{3}{2}l^*\right)\lambda - 1{,}265\right] Q_\alpha^{(A_1)} + \left[\left(\frac{k_\alpha^*}{4} - \frac{3}{2}l^*\right)\lambda + 0{,}242\right] Q_\delta^{(A_1)} = 0$$

$$\left(-\frac{a^*}{\sqrt{2}}\lambda - 0{,}120\right) Q_q^{(A_1)} + \left(\frac{a^*}{\sqrt{2}}\lambda + 0{,}120\right) Q_{q'}^{(A_1)} + \left[\left(\frac{k_\alpha^*}{4} - \frac{3}{2}l^*\right)\lambda + 0{,}242\right] Q_\alpha^{(A_1)} + \left[\left(\frac{5}{4}k_\alpha^* - \frac{3}{2}l^*\right)\lambda - 2{,}242\right] Q_\delta^{(A_1)} = 0$$

Колебания B_1

$$[(k_q^* - h_\alpha^*)\lambda - 0{,}612]\, Q_q^{(B_1)} + (\sqrt{2}a^*\lambda + 0{,}240)\, Q_\delta^{(B_1)} = 0$$

$$(\sqrt{2}a^*\lambda + 0{,}240)\, Q_q^{(B_1)} + (k_\alpha^*\lambda - 2{,}240)\, Q_\delta^{(B_1)} = 0$$

Колебания B_2

$$[(k_q^* - h_\alpha^*)\lambda - 1{,}121]\, Q_{q'}^{(B_2)} + (\sqrt{2}a^*\lambda + 0{,}240)\, Q_\delta^{(B_2)} = 0$$

$$(\sqrt{2}a^*\lambda + 0{,}240)\, Q_{q'}^{(B_2)} + [k_\alpha^*\lambda - 1{,}752]\, Q_\delta^{(B_2)} = 0$$

Колебания A_2

$$[(k_\alpha^* - 2l^*)\lambda - 2{,}268]\, Q_{q'}^{(A_2)} = 0$$

Примечание. Обобщенные координаты $Q_q^{A_1}$, $Q_q^{(E)}$, $Q_{q'}^{(E)}$, $Q_q^{(F)}$, $Q_{q'}^{(F)}$, $Q_\alpha^{(F)}$, $Q_{(q'}^{A_2)}$, $Q^{(B)}$ и т. д. — обобщенные координаты симметрии.

…на в соответствующие уравнения (табл. 1), нетрудно получить сле…щие функции:

$$\ldots = -0{,}0091\,k_q + 0{,}0003 - \sqrt{-1{,}968849\,k_q^{*2} + 1{,}27179\,k_q^* - 0{,}12378}, \quad (5)$$

$$h^* = 0{,}0393 - \frac{1}{3}\,k_q^*, \quad (6)$$

$$k_\alpha^* = 1{,}8203 - 2{,}9545\,k_q^* - 0{,}0610\,a^*. \quad (7)$$

…я нахождения вида функции $l^* = f_4(k_q^*)$ было взято уравнение для …ебаний A_2 молекулы CH_2D_2 (табл. 1), что дает

$$l^* = \frac{k_\alpha^* - 1{,}2742}{2}. \quad (8)$$

Результаты расчета исходных коэффициентов влияния приближенным …тодом внесены в табл. 2.

Из нее следует, что наиболее разумное приближение к действитель…сти получается при системе коэффициентов:

$$k_q^* = 0{,}1235,\ h^* = -0{,}0019,\ a^* = -0{,}058,\ k_\alpha^* = 1.454,\ l^* = 0.0888, \quad (9)$$

…тинной же совокупностью коэффициентов влияния будет или (9) (при …алых взаимодействиях координат), или по крайней мере, система постоян…ых, которая отвечает значению k_q^*, заключенному в интервале $0{,}121 < k_{q\,\text{ист}}^* < 0{,}127$ (табл. 2). Для сокращения работы точный расчет мето…ом комбинированного наискорейшего спуска был произведен вначале …ля систем, отвечающих $k_q^* = 0{,}1235$ и ближайших к нему значений, т. е. …для $k_q^* = 0{,}1230$ и $k_q^* = 0{,}1240$. В итоге оказалось, как показывает табл. 3, …то истинная система коэффициентов влияния соответствует значению k_q^*, заключенному в интервале $0{,}1230 < k_{q\,\text{ист}}^* < 0{,}1240$ ($\Delta\omega_{\text{ср}}^{\text{абс}} = \min$ для $k_q^* = 0{,}1235$) [5]. Затем следовало бы весь интервал 0,1230—0,1240 раз…бить на ряд равноотстоящих значений, в зависимости от точности опреде…ления системы постоянных, и по формулам (5) — (8) вычислить для этих значений остальные коэффициенты влияния; наконец, для всех полученных совокупностей систем постоянных надо было бы методом комбинированного наискорейшего спуска произвести точный расчет частот и их сравнить с опытным спектром. Однако у нас интервал 0,1230—0,1240 настолько мал, что трех значений k_q^*: 0,1230; 0,1235, 0,1240 вполне достаточно, и потому, как показывает табл. 3, за искомую систему коэффициентов влияния можно принять систему, совпадающую с (9) и полученную приближенным методом.

Погрешности коэффициентов влияния были оценены так: если для системы коэффициентов влияния, отвечающей $k_q^* = 0{,}1230$, рассчитанный спектр частот для всех пяти молекул заметно отличался от спектра частот, найденного с истинной системой коэффициентов влияния ($k_q^* = 0{,}1235$), то за абсолютную погрешность постоянной k_q^* принималась $\Delta k_q^* = 0{,}1235 - 0{,}123 = 0{,}0005$. Зная Δk_q^*, по формулам (5) — (8) легко получить погрешности для остальных коэффициентов.

Ориентировочные зна…

k_q^*	Тип молекулы														
	CH_4						CH_3D						CH_2D_2		
	Частоты														
	A_1 ω_1	A_1 $\Delta\omega_1$	F ω_2	F $\Delta\omega_2$	F ω_3	F $\Delta\omega_3$	A_1 ω_4	A_1 $\Delta\omega_4$	A_1 ω_5	A_1 $\Delta\omega_5$	A_1 ω_6	A_1 $\Delta\omega_6$	B_1 ω_7	B_1 $\Delta\omega_7$	B_1 ω_8
0,121	2914	0	1300	4	3031	—9	2250	—50	1250	80	2940	10	2294	—39	1235
0,123	2914	0	1307	—3	2995	27	2230	—30	1307	23	2933	17	2273	—18	1241
0,1235	**2914**	**0**	**1307**	**—3**	**2990**	**32**	**2226**	**—26**	**1307**	**23**	**2933**	**17**	**2263**	**—8**	**1241**
0,124	2914	0	1308	—4	2983	39	2222	—22	1308	22	2932	18	2257	—2	1243
0,125	2914	0	1309	—5	2971	51	2213	—13	1310	20	2944	6	2248	7	1243
0,126	2929	—15	1313	—9	2948	74	2203	—3	1315	15	2931	19	2231	24	1261
0,127	2914	0	1304	0	2936	86	2195	+5	1316	14	2919	31	2222	33	1250

Сводная таблица расчета спектров частот всех молекул для каждой…

k_q^*	h^*	a^*	k_α^*	l^*	CH_4				CH_3D					
10^6	10^6	10^6	10^6	10^6	A_1 ω_1	F ω_2	F ω_3	E ω_4	A_1 ω_5	A_1 ω_6	A_1 ω_7	E ω_8	E ω_9	E ω_{10}
0,1100	Мнимые корни													
0,1230	—0,0017	—0,0560	1,454	0,0888	2914	3022	1304	1533	2230	2942	1301	1158	1473	3029
0,1235	**—0,0019**	**—0,0580**	**1,454**	**0,0888**	**2914**	**3022**	**1304**	**1533**	**2229**	**2941**	**1302**	**1158**	**1473**	**3028**
0,1240	—0,0020	—0,0600	1,451	0,0873	2914	3022	1304	1533	2225	2944	1304	1162	1474	3021
0,1250	—0,0023	—0,0550	1,449	0,0863	2914	3022	1304	1533	2219	2943	1306	1165	1474	3012
0,1270	—0,0030	—0,0741	1,434	0,0788	2914	3022	1304	1533	2211	2937	1314	1172	1474	2996
$\omega_{экспер.}$					2914	3022	1304		2200	2950	1330	1156	1474	3031

Таким образом окончательно была найдена следующая система коэффициентов влияния метана и дейтерометанов:

$$k_q^* = (0{,}1235 \pm 0{,}0005)\cdot 10^{-6}\ см^2,$$

$$h^* = -(0{,}0019 \pm 0{,}0002)\cdot 10^{-6}\ см^2,$$

$$a^* = -(0{,}058 \pm 0{,}002)\cdot 10^{-6}\ см^2, \qquad (10)$$

$$k_\alpha^* = (1{,}45 \pm 0{,}001)\cdot 10^{-6}\ см^2,$$

$$l^* = (0{,}0888 \pm 0{,}0005)\cdot 10^{-6}\ см^2,$$

Таблица 2

...ностей частот

															Средн. абс. ошибка
Тип молекулы															
CH_2D_2			CHD_3						CD_4						
Частоты															
B_2 ω_9	B_2 ω_{10}	B_2 $\Delta\omega_{10}$	A_1 ω_{11}	A_1 $\Delta\omega_{11}$	A_1 ω_{12}	A_1 $\Delta\omega_{12}$	A_1 ω_{13}	A_1 $\Delta\omega_{13}$	A_1 ω_{14}	A_1 $\Delta\omega_{14}$	A_1 ω_{15}	A_1 $\Delta\omega_{15}$	A_1 ω_{16}	A_1 $\Delta\omega_{16}$	$\Delta\omega^{ср}_{абс}$
—1	3031	—11	3002	—2	2154	—13	1009	21	2103	—18	2294	—36	1012	—24	23
3	2995	25	2977	23	2144	—3	1017	—29	2103	—18	2266	—8	1018	—30	18,7
3	**2295**	**25**	**2973**	**27**	**2145**	**—4**	**1017**	**29**	**2103**	**—18**	**2263**	**—5**	**1018**	**—30**	**18,4**
24	2983	37	2966	34	2144	—3	1018	—30	2103	—18	2257	1	1019	—31	20
—8	2971	49	2955	45	2154	—13	1014	—26	2103	—18	2248	10	1019	—31	21
—14	2948	72	2942	58	2144	—3	1024	—36	2112	—27	2230	28	1024	—36	29
—14	2936	83	2931	69	2136	5	1025	—37	2103	—18	2222	36	1025	—37	32

Таблица 3

...ностей постоянных влияния методом комбинированного наискорейшего спуска

CH_2D_2							CHD_3						CD_4				
A_1 ω_{13}	A_1 ω_{14}	B_1 ω_{15}	B_1 ω_{16}	B_1 ω_{17}	B_2 ω_{18}	A_2 ω_{19}	A_1 ω_{20}	A_1 ω_{21}	A_1 ω_{22}	E ω_{23}	E ω_{24}	E ω_{25}	A_1 ω_{26}	F ω_{27}	F ω_{28}	E ω_{29}	$\Delta\omega^{ср}_{абс}$
2980	2189	2275	1232	1091	3020	1334	3000	2141	1007	1295	1035	2275	2103	2273	1000	1097	11
2977	**2180**	**2264**	**1235**	**1091**	**3020**	**1334**	**2997**	**2141**	**1007**	**1299**	**1040**	**2275**	**2103**	**2272**	**1002**	**1097**	**10,7**
2965	2180	2257	1237	1093	3015	1334	2992	2141	1008	1298	1040	2275	2103	2267	1003	1097	10,9
2962	2178	2256	1238	1094	3012	1334	2985	2143	1010	1297	1041	2271	2103	2264	1006	1097	11,3
2955	2178	2248	1247	1101	2983	1334	2982	2138	1017	1297	1042	2249	2103	2246	1013	1097	14,3
2974	2139	2255	1286	1091	3020	1334	3000	2141	988	1299	—	2269	2085	2258	988	—	—

...или, переходя от условных единиц к единицам CGS системы [6].

$$
\begin{aligned}
k_q^* &= (1{,}941 \pm 0{,}008) \cdot 10^{-6}\ \text{см / дин},\\
h^* &= -(0{,}030 \pm 0{,}003) \cdot 10^{-6}\ \text{см / дин},\\
a^* &= -(0{,}91 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-6}\ \text{см / дин},\\
k_\alpha^* &= (22{,}86 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-6}\ \text{см / дин},\\
l^* &= (1{,}396 \pm 0{,}008) \cdot 10^{-6}\ \text{см / дин}.
\end{aligned} \qquad (11)
$$

Для сравнения был произведен расчет коэффициентов влияния тех же молекул методом определителей [1]; необходимые для этого динамические коэффициенты были заимствованы из работы Б. И. Степанова [2]. Очевидно, при расчете следует принять во внимание лишь «прямые» матрицы для метана [2]. В итоге была найдена совокупность коэффициентов влияния:

$$k_q^* = 0{,}124,\ \ k_\alpha^* = 1{,}450,\ \ a^* = -0{,}062,\ \ h^* = -0{,}002,\ \ l^* = 0{,}090. \qquad (12)$$

Так как динамические коэффициенты Б. И. Степанова вычисле[illegible] максимум с точностью до второго знака после запятой, то совпаден[illegible] систем (12) и (10) следует считать полным.

Этан и дейтероэтан C_2D_6

Из предельных углеводородов этан C_2H_6 — простейшая молеку[illegible] содержащая единичную σ связь С — С′. Инфракрасные спектры его был[illegible] изучены Бартоломе и Карвайлом [7], а спектры комбинационного рассе[illegible] ния исследованы Кубо и Карвайлам [8]. Опытный спектр этана содержит[illegible] общей сложности 29 частот и, тем не менее, не является полным: нек[illegible] торые частоты не удает[illegible] наблюдать вследствие мал[illegible] интенсивности. Последнее о[illegible] стоятельство послужило пр[illegible] чиной большой дискусси[illegible] о свойствах этана. Из [illegible] наблюденных частот бол[illegible] половины — комбинации н[illegible] скольких основных частот.

Соображения симметр[illegible] допускают две конфигурац[illegible] этана: цис-форму с симме[illegible] рией D_{3h} и транс-форму [illegible] симметрией D_{3d} (рис. 3[illegible] Однако в настоящее врем[illegible] совершенно ясно, что наиб[illegible] лее вероятной является транс-конфигурация этана.

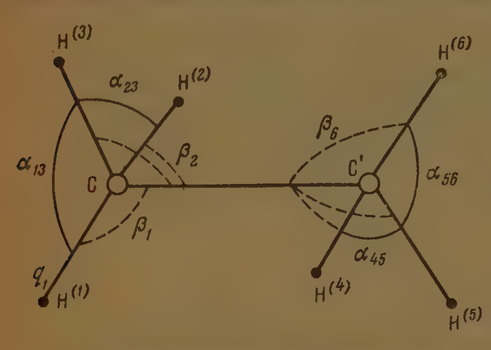


Рис. 3. Конфигурация транс-формы этана

Экспериментальный спектр весьма надежно интерпретирован Ститтом [9[illegible] Согласно Ститту для этана основными следует считать 11 частот: 993 $см^{-1}$[illegible] 1375 $см^{-1}$, 2925 $см^{-1}$, 1380 $см^{-1}$, 2895 $см^{-1}$, 827 $см^{-1}$, 1465 $см^{-1}$, 2980 $см^{-1}$[illegible] 1170 $см^{-1}$, 1460 $см^{-1}$ и 2960 $см^{-1}$.

Для определения коэффициентов влияния этана и дейтероэтана C_2D[illegible] был применен метод определителей [1]; необходимые для этого динамиче[illegible] ские постоянные заимствованы у Б. И. Степанова [2]. Естественно, чт[illegible] при расчете достаточно принять во внимание «прямые» матрицы тольк[illegible] одной из молекул; мы воспользовались «прямыми» матрицами этана C_2H_6[illegible] В нижеследующей табл. 4 приведены обозначения искомых коэффициенто[illegible] влияния; из нее понятно, взаимодействию каких колебательных обобщен[illegible] ных координат отвечает тот или иной коэффициент влияния, а также каки[illegible] из них приравнены нулю (∼ 0) в соответствии с предположениями [illegible] Степанова о динамических коэффициентах [2].

Таблица 4

Коэффициенты влияния молекулы этана

Координаты	Q	Q_{q_1}	Q_{q_2}	Q_{q_3}	Q_{q_4}	Q_{q_5}	Q_{q_6}	Q_{β_1}	Q_{β_2}	Q_{β_3}	Q_{β_4}	Q_{β_5}	Q_{β_6}	$Q_{\alpha_{23}}$	$Q_{\alpha_{13}}$	$Q_{\alpha_{12}}$	$Q_{\alpha_{57}}$	$Q_{\alpha_{46}}$	$Q_{\alpha_{45}}$
Q	h^*_Q	∼0	∼0	∼0	∼0	∼0	∼0	A^*_β	A^*_β	A^*_β	A^*_β	A^*_β	A^*_β	B^*_α	B^*_α	B_α	B_α	B_α	B_α
Q_{q_1}	∼0	h^*_q	h^*_α	h^*_α	∼0	∼0	∼0	a^*_β	b^*_β	b^*_β	∼0	∼0	∼0	b^*_α	a^*_α	a^*_α	∼0	∼0	∼0
Q_{β_1}	A^*_β	a^*_β	b^*_β	b^*_β	∼0	∼0	∼0	k^*_β	l^*_β	l^*_β	n^*_β	n^*_β	m^*_β	O*	$l^*_{\alpha\beta}$	$l^*_{\alpha\beta}$	∼0	∼0	∼0
$Q_{\alpha_{23}}$	β^*_α	b^*_β	a^*_α	a^*_α	∼0	∼0	∼0	O	$l^*_{\alpha\beta}$	$l^*_{\alpha\beta}$	∼0	∼0	∼0	k^*_α	l^*_α	l^*_α	∼0	∼0	∼0

Разумеется, и все прочие допущения о динамических коэффициентах автоматически переносятся на коэффициенты влияния, так что в конечном

…ге следует определить лишь десять коэффициентов влияния:

$$k^*_Q,\ k^*_q,\ k^*_\alpha,\ k^*_\beta,\ A^*_\beta,\ m^*_\beta,\ n^*_\beta,\ l^*_\alpha,\ a^*_\alpha,\ h^*_\alpha, \tag{13}$$

…чем

$$\left.\begin{array}{c} \ldots = k^*_\alpha - O^*_\alpha \simeq k^*_\alpha - O^*_{\alpha\beta},\ l^*_\alpha = l^*_\alpha - O^*_{\alpha\beta},\ l^*_\beta = l^*_\beta - O^*_{\alpha\beta},\ l^*_\beta = l^*_{\alpha\beta} - O^*_{\alpha\beta}, \\ a^*_\alpha = a^*_\alpha - b^*_\alpha,\ a^*_\beta = a^*_\beta - b^*_\beta \end{array}\right\} \tag{14}$$

…редположено, что

$$a^*_\alpha \approx a^*_\beta,\ l^*_\alpha \approx l^*_\beta \approx l^*_{\alpha\beta}. \tag{15}$$

Таблица 5

Симметризованные «прямые» матрицы потенциальной энергии этана в численном виде (числа надо умножить на 10^5 см$^{-2}$)

Колебания A_{1g}			Колебания E_u			Колебания E_g			Колебания A_{2u}	
,02	0	1,066	8,035	−0,350	0,350	8,035	—0,350	0,350	8,185	0,350
	8,185	0,350	—0,350	0,605	0,035	—0,350	0,885	0,035	0,350	1,260
,066	0,350	1,580	0,350	0,035	0,605	0,350	0,035	0,885		

Таблица 6

…мметризованные обратные матрицы потенциальной энергии этана в общем и численном виде (числа надо умножить на 10^{-6} см^2)

…п. …еб.	Обратные матрицы в общем виде			Обратные матрицы в численном виде		
…$_{1g}$	k^*_Q;	~ 0;	$-\sqrt{6}A^*$	0,159;	0	—0,108;
	~ 0;	$k^*_q + 2h^*$;	a^*	0	0,138	—0,03
	$-\sqrt{6}A^*$;	a^*;	$2(k^*_\alpha + m^* + 2n^*)$	—0,108	—0,03	0,713
…$_{2u}$	$k^*_q + 2h^*$;		a^*	0,124		—0,060
	a^*;		$2(k^*_\alpha - m^* - 2n^*)$	—0,060		1,260
E_u	$k^*_q - h^*$;	$-a^*$	a^*	0,132	0,060	—0,060
	$-a^*$;	$k^*_\alpha l^* - m^* - n^*$;	$-l^*$	0,060	—1,708	—0,057
	a^*;	$-l^*$;	$k_\alpha - l^* - m^* + n^*$	—0,060	—0,057	1,708
E_g	$k^*_q - h^*$;	$-a^*$	a^*	0,119	0,060	—0,060
	$-a^*$;	$k_\alpha - l^* + m^* - n^*$;	$-l^*$	0,060	1,076	—0,062
	a^*;	$-l^*$;	$k^*_\alpha - l^* + m^* - n^*$	—0,060	—0,062	1,076

В согласии с симметрией транс-формы молекулы этана, в ней, как …звестно, осуществляется всего пять типов колебаний: одно полностью …имметричное колебание A_g, одно антисимметричное относительно центра

симметрии A_{2u}, одно антисимметричное относительно горизонтальн[ых] осей A_{2g}, симметричное дважды вырожденное колебание E_g и антисим[-] метричное дважды вырожденное колебание E_u; при этом вращательн[ое] колебание A_{2g}, не взаимодействующее с другими типами колебаний, не рассматривается. Симметризованные «прямые» матрицы для всех ти[пов] колебаний составлены по методу М. А. Ельяшевича [2] и в численн[ой] форме помещены в табл. 5. Принимая во внимание законы преобра[зо-] ваний обратных матриц потенциальной энергии при операциях симмет[рии] нетрудно перейти от «прямых» матриц к соответствующим обратн[ым].

Таблиц[а]

Сравнение вычисленных коэффициентов влияния метана и этана (каждое чи[сло] надо умножить на 10^{-6} см²)

Что характеризует коэффициент влияния	Обозначение	Для метана CH_4	Для эт[ана] C_2H[...]
Влияние связи C — C′ самой для себя	k_a^*	Нет	0,19
» » C — H$^{(i)}$ » »	k_q^*	0,124	0,17
» угла H$^{(i)}$ — C — H$^{(j)}$ или H$^{(i)}$ — C — C′ самого на себя	$k_\alpha^* \approx k_\beta^*$	1,450	1,4[...]
Влияние связи C — H$^{(i)}$ на угол H$^{(i)}$ — C — H$^{(j)}$	a^*	—0,058	—0,0[...]
» » C — H$^{(i)}$ — связь C — H$^{(j)}$	h^*	—0,002	—0,0[...]
» » C — C′ на угол C — C′ — H$^{(j)}$	A^*	Нет	0,0[...]
Влияние угла H$^{(i)}$ — C — H$^{(j)}$ на C′ — C — H$^{(j)}$ или на H$^{(i)}$ — C — H$^{(k)}$	$l^* \approx l_{\alpha\beta}^*$	0,0888	0,0[...]
Влияние угла H$^{(2)}$ — C — H$^{(3)}$ на H$^{(4)}$ — C′ — H$^{(5)}$ или H$^{(1)}$ — C — C′ на H$^{(6)}$ — C′ — C	m^*	Нет	—0,2[...]
Влияние угла H$^{(2)}$ — C — H$^{(3)}$ или H$^{(4)}$ — C′ — H$^{(5)}$ на углы H$^{(6)}$ — C′ — H$^{(5)}$ и H$^{(6)}$ — C′ — H$^{(4)}$ и на углы H$^{(1)}$ — C — H$^{(2)}$ и H$^{(1)}$ — C — H$^{(3)}$, соответственно	n^*	Нет	0,0[...]

Последние как в общем, так и численном виде сведены в табл. 6. Пос[ле] несложных выкладок из обратных матриц потенциальной энергии опр[е-] деляются все искомые коэффициенты влияния этана и дейтероэтан[а], которые находятся в табл. 7; здесь же для сравнения вписаны постоя[н-] ные влияния метана.

Обсуждение полученных результатов

Итак, получены коэффициенты влияния для метана и этана. Посмотри[м], как изменяются различные коэффициенты влияния при переход[е] $CH_4 \rightarrow C_2H_6$. Как показывает табл. 7, при таком переходе практическ[и] остаются неизменными только коэффициенты h_α^* и k_α^*, между тем ка[к] постоянная влияния a и особенно l^* претерпевает заметное уменьшен[ие] (для l^* оно $\sim$30%!). Отсюда следует, что, по крайней мере, при переход[е] $CH_4 \rightarrow C_2H_6$ предположение о неизменности постоянной l^* неверно. Напр[о-] тив, уменьшение l^* свидетельствует об уменьшении взаимного влиян[ия]

жных углов типа $H^{(i)}-C-H^{(k)}$ или $H-C-C'$, имеющих два щих атома.

Аналог квази-упругой «константы» k_q — коэффициент влияния k_q^* при еходе молекулы CH_4 к C_2H_6 немного увеличивается, т. е. прочность язи $C-H^{(i)}$ уменьшается; однако это уменьшение прочности составляет величину порядка 3%, как следует из уменьшения квази-упругой нстанты» k_q [2], но всего лишь величину порядка 1,6%, что примерно а в два меньше. Тем не менее даже такое, казалось бы, несуществен- изменение k_q^* $(=0{,}002)$ может значительно исказить величины рас- итываемых частот (табл. 3); этого не следует забывать при определении эффициентов влияния молекул. В общем же можно сказать, что замена метане атома водорода группой CH_3 не влияет сколько-нибудь суще- венно на конфигурацию оставшейся части электронного облака метана.

Далее, как и следовало ожидать, влияние валентной связи $C-C'$ на лы типа $C-C'-H^{(i)}$ (коэффициент влияния A^*) много меньше (поряд- 30%), чем влияние связи $C-H^{(i)}$ на углы $H^{(i)}-C-H^{(j)}$ (рис. 3) оэффициент a^*). Стало быть, углы типа $C-C'-H^{(i)}$ более устойчивы отив влияния связи $C-C'$, чем углы $H^{(i)}-C-H^{(j)}$ к действию свя- й $C-H^{(i)}$.

Коэффициент влияния k_a^* по величине значительно больше, чем k_q^*, что ворит о меньшей, сравнительно с $C-H^{(i)}$, прочности связи $C-C'$. о находится в согласии с электронным облаком рассматриваемых язей $C-C'$ и $C-H^{(i)}$.

Заслуживает внимания коэффициент m^*, определяющий взаимное лияние симметричных углов $H^{(2)}-C-H^{(3)}$ и $H^{(4)}-C'-H^{(5)}$ или глов $H^{(2)}-C-C'$ и $H^{(6)}-C'-C$, соответственно $m^*=0{,}226$, что едует считать весьма большим взаимодействием, т. е. единичные силы пругости, возникающие по касательной к дуге одного угла, вызывают чень сильную деформацию другого угла. Вообще, можно было бы думать, то с увеличением размахов, например, угла $H^{(2)}-C-H^{(3)}$ начинается ильная раскачка угла $H^{(4)}-C'-H^{(5)}$ вследствие взаимного отталкива- ия атомов водорода различных групп CH_3.

Итак, резюмируя, можно, с некоторой осторожностью, утверждать, что по известной системе коэффициентов влияния одной молекулы можно роизводить расчет частот более сложных родственных молекул, содержа- щих такие же структурные элементы.

В заключение пользуемся случаем выразить благодарность проф. М. А. Ельяшевичу за ценные указания.

Выводы

1. Получены коэффициенты влияния метана, дейтерометанов, этана и дейтероэтана C_2D_6.

2. Установлено, что в случае небольших взаимодействий между координатами коэффициенты влияния лучше всего определять так называемым приближенным методом.

3. Замена в метане CH_4 одного из атомов водорода группой CH_3 не сказывается сколько-нибудь существенно на электронной конфигурации остальной части молекулы метана.

4. Уменьшение прочности связей $C-H^{(i)}$ при подобном переходе составляет не величину $\sim 3\%$, как это следует из работ Степанова, но примерно в 2 раза меньшую, и составляет величину порядка 1,6%.

Ленинград

Поступила
5. VI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, ДАН, 67, 819, 1949.
2. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, Гостехиздат, 1949, 1, стр. 186.
3. Manneback a. M. Hemptinne, Proc. Ind. Acad. Sci., 9, 286, 1939.
4. П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 20, вып. 7, 1950; ДАН СССР, 70, 1793, 1950.
5. П. Г. Маслов, ДАН, 70, 985, 1950.
6. П. Г. Маслов, Уч. записки ЛГИ, 24, в. 3, 1950.
7. E. Bartholomeu. J. Karweil, Z. phys. Chem., 39, 1, 1938.
8. J. Coubeau u. J. Karweil, Z. phys. Chem., 39, 1, 1938.
9. F. Stitt, Journ. Chem. Phys., 7, 297, 1939.

НЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. II

Н. Е. Хомутов

В предыдущих наших сообщениях [1, 2] было показано, что кинетика эктрохимического окисления анилина в водных растворах отличается дом интересных особенностей.

1. Электрохимическое окисление анилина представляет, повидимому, токаталитическую электродную реакцию.

2. Эта реакция в начальный период электролиза протекает в соответвии со схемой реакций окислительной полимеризации.

3. Скорость электрохимического окисления анилина в начальный пеюд электролиза не определяется скоростью диффузии анилина к поверхюсти электрода. В связи с этим нами исследовано влияние некоторых акторов на течение анодных процессов при окислении анилина.

Методика наблюдения за кинетикой электрохимического окисления илина, а также некоторые результаты наблюдений описаны в [1, 2].

В данной статье излагаются результаты исследований кинетики электроимического окисления анилина в сернокислотных растворах.

Электрохимическое окисление анилина в сернокислотной среде

Изучалось течение реакции электрохимического окисления анилина сернокислотных растворах, варьируя следующие факторы: концентрация H_2SO_4, потенциал электрода, материал электрода.

Наблюдения за течением анодной электрохимической реакции осуществлялись путем получения кривых плотность тока — время при постоянном потенциале анода и в некоторых случаях дополнялись определением ыхода твердых продуктов электрохимического окисления анилина.

Кривые плотность тока — время для начального периода электролиза, полученные при проведении электролиза при постоянном потенциале анода (0,800 V против насыщенного каломельного электрода) на платине и при применении спокойного электролита, представлены на рис. 1. Концентрация анилина в растворе составляла 0,01 моль/литр. В качестве электролита применялась серная кислота различных концентраций.

Изучение экспериментальных данных, представленных на рис. 1, показало, что для различных концентраций H_2SO_4 в начальный период электролиза между логарифмом плотности тока (I) и временем (t), прошедшим от начала электролиза, существует линейная зависимость, $\lg I = kt + \text{const}$, где величина $k = \frac{d \lg I}{dt}$, характеризующая возрастание интенсивности окислительных процессов во времени, зависит от концентрации серной кислоты в растворе. Величина максимальной плотности тока ($I_{\text{макс}}$), достигаемой в процессе возрастания плотности тока в начальный период электролиза, также зависит от концентрации серной кислоты.

Рассмотрение кривых, изображенных на рис. 1, показывает, что величина $I_{\text{макс}}$ и $\frac{d \lg I}{dt}$, характеризующие интенсивность электрохимического

окисления анилина, представленные в виде функции от концентрац… H_2SO_4, имеют сложный вид, изменяются одинаковым образом и проход… через максимум, лежащий в области концентраций H_2SO_4 1—3 моль/лит…

На рис. 2 представлена зависимость величин максимальной плотнос… тока от концентрации серной кислоты, наблюдаемых при проведен… электролиза с интенсивно перемешиваемым электролитом. Рассмотрен… результатов, представленных на рис. 2, показывает, что характер изм… нения интенсивности окислительного процесса с изменением концентр… ции серной кислоты при интенсивном перемешивании аналогичен хара… теру изменения этой величины при электролизе растворов без перемеш… вания.

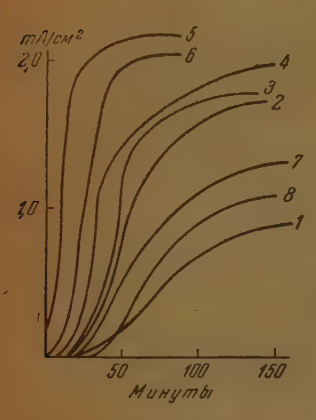


Рис. 1. Концентрации H_2SO_4: *1* — 0,28; *2* — 0,56; *3* — 0,83; *4* — 1,12; *5* — 1,65; *6* — 2,35; *7* — 7,30; *8* — 8,85 моль / литр

Рис. 2. Зависимость величины предельной плотно… сти тока от концентрации H_2SO_4. Анод Pt, $t = 20°$… Анилин 0,35 моль / литр. Перемешивание механи… ческой мешалкой

Изучение кривых, представленных на рис. 1, показало, что линейна… зависимость между lg *I* и временем наблюдается только до определенно… момента электролиза, по достижению которого нарушается.

В табл. 1 приведены количества электричества, прошедшие от начал… электролиза до момента нарушения линейной зависимости плотности ток… от времени.

Таблица 1

Концентрация моль/литр	0,28	0,56	0,83	1,12	1,65	2,25	7,85
Количество электричества, кулоны	0,5	0,54	0,49	0,37	0,65	0,80	0,54

Данные в табл. 1 получены в результате графического интегрировани… кривых, представленных на рис. 1.

Рассмотрение результатов, приведенных в табл. 1, показывает, чт… количества электричества, прошедшие от начала электролиза до момент… нарушения линейной зависимости от времени, остаются неизменными с из… менением концентрации H_2SO_4.

На рис. 3 представлены кривые плотность тока — потенциал анода, полученные при электрохимическом окислении анилина в растворе, содержащем 0,25 моль/литр H_2SO_4 и 0,01 моль/литр анилина, при применении платинового угольного и свинцового анодов. В области малых величин потенциалов анода, где наблюдается возрастание интенсивности окислительных процессов во времени, отложены максимальные плотности тока. В области высоких потенциалов отложены плотности тока, устанавливающиеся при достижении стационарного состояния.

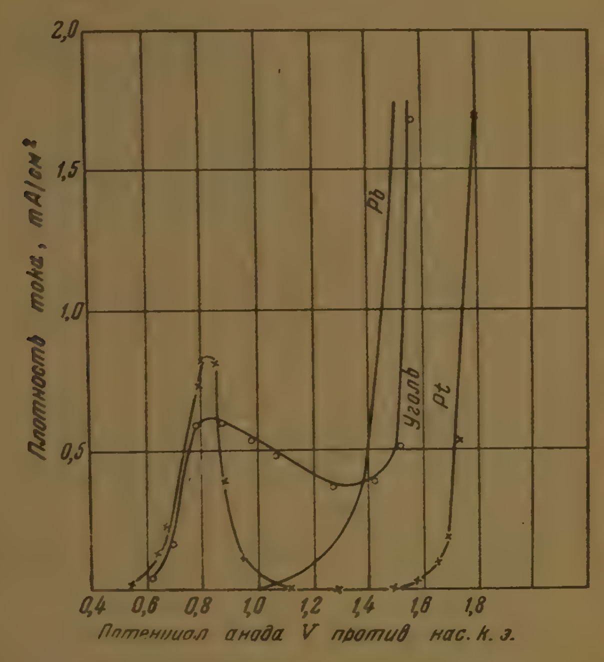


Рис. 3. Анилин — 0,01 моль/л; H_2SO_4 — 0,25 моль/л

Рассмотрение кривых, изображенных на рис. 3, показывает, что на платиновом и угольном аноде наблюдаются 2 зоны потенциалов, где происходит интенсивный окислительный процесс. Имеется зона потенциала анода, где окислительный процесс либо не идет полностью (платина), либо интенсивность окислительного процесса значительно ослабевает. На свинцовом аноде в зоне низких потенциалов анода в данных условиях окислительный процесс не наблюдается.

При более высокой концентрации анилина и при концентрации 0,5 моль/литр H_2SO_4 на свинцовом аноде также наблюдается интенсивный окислительный процесс в области низких потенциалов.

При проведении электролиза в условиях, отвечающих левой ветви поляризационной кривой, наблюдалось образование яркозеленого осадка на аноде, изменяющего цвет до темнозеленого при продолжительном электролизе. Осадок, отделенный от раствора, тщательно промытый с содой, имел цвет от сине-фиолетового до черного. Просушенный при 110° до постоянного веса осадок не плавился при температуре 300°.

В табл. 2 приведены выхода темносинего основания, полученного при проведении электролиза в сернокислотных растворах анилина с различным содержанием H_2SO_4. В этих опытах применялся электролизер с кера-

миковой диафрагмой. Анодом служила платиновая сетка, концентрация анилина — 0,3 моль/литр.

В анодное пространство помещалось 200 см³ раствора.

При проведении электролиза в сернокислотных растворах анилина в условиях, отвечающих левой ветви поляризационной кривой, выделения кислорода не наблюдалось. Следовательно, единственным процессом на аноде в этих условиях являлось окисление анилина.

Таблица 2

Концентрация, моль/литр	Вес меди в кулометре граммы	Вес темно-синего основания, граммы
0,5	6,1	5,3
1,5	6,5	5,6
4	6,4	5,5
6,5	6,1	5,6

Обсуждение результатов

Результаты, полученные при изучении влияния концентрации серной кислоты и величины потенциала анода на кинетику электрохимического окисления анилина в сернокислотных растворах, также подтверждают сделанные нами ранее выводы [2]:

1) Кинетика электрохимического окисления анилина в начальный период электролиза не является диффузионной.

2) Возрастание интенсивности окислительных процессов во времени, в соответствии с уравнением $\lg I = kt + \text{const}$, свидетельствует об автокаталитическом характере реакции электрохимического окисления анилина.

Характер изменения интенсивности окислительных процессов с изменением концентрации серной кислоты указывает на важную роль ионов гидроксония в данной электрохимической реакции.

Обращает на себя внимание параллелизм, существующий между характером изменения интенсивности электрохимического окисления анилина и характером изменения удельной электропроводности серной кислоты, выраженных в виде функций от концентрации серной кислоты.

Однако максимумы кривых, выражающих зависимость этих величин от концентрации серной кислоты, несколько сдвинуты по оси концентрации серной кислоты.

Весьма тесный параллелизм обнаруживается между изменением интенсивности окислительных процессов и величиной аномальной составляющей электропроводности гидроксониевых ионов, выраженных в виде функции от концентрации H_2SO_4. Максимумы кривых, выражающие эти зависимости, совпадают. Величина аномальной составляющей удельной электропроводности ионов водорода определялась как разность между удельной электропроводностью растворов серной кислоты и сульфата аммония одинаковых молярных концентраций. В качестве иона с нормальной электропроводностью выбран ион аммония в связи с тем, что растворимость его сульфата в воде выше, чем растворимость сульфатов других однозарядных катионов.

Непосредственный расчет величины аномальной электропроводности может быть сделан вплоть до концентрации H_2SO_4 2,76 моль/литр. Электропроводность серной кислоты, содержащей 12—10 моль/литр, имеет нормальную величину, поэтому аномальную составляющую электропроводности ионов гидроксония при этой концентрации можно принять равной нулю.

Промежуточные значения аномальной составляющей электропроводности ионов гидроксония для концентраций H_2SO_4 2,76—10 моль/литр интерполированы.

Наличие тесной связи между величиной аномальной составляющей электропроводности ионов гидроксония и интенсивностью окислительных процессов может служить экспериментальным основанием для предположения, что фактором, определяющим суммарную скорость электрохимиче-

го окисления анилина в кислой среде, является процесс переноса про
ов в приэлектродном слое. Это предположение, в свою очередь, может
ачать, что реакция электрохимического окисления анилина содержит
дию образования протона, и последующее его удаление от электрода
дставляет стадию, определяющую суммарную скорость анодных про-
сов при электрохимическом окислении анилина.

Результаты по изучению влияния потенциала анода на интенсивность
ктрохимического окисления анилина показывают, что интенсивность
ктрохимического окисления анилина сложным образом зависит от ве-
ины потенциала анода. Наличие двух ветвей на поляризационных
ивых — одной, лежащей в области потенциалов, меньших, чем потенциал
деления кислорода, и другой, лежащей в области потенциалов анода
ее высоких, чем потенциал выделения кислорода, отделенных друг
друга зоной потенциала, где окислительный процесс или не имеет места,
и ослаблен, — может служить основанием для предположения о нали-
и двух механизмов электрохимического окисления анилина в кислой
еде.

Автор выражает благодарность проф. С. В. Горбачеву за ценные указа-
я при обсуждении результатов данной работы.

Выводы

1. Кинетика электрохимического окисления анилина в растворах сер-
й кислоты различных концентраций в начальный период электролиза
является диффузионной.

2. Между величиной плотности тока и временем, прошедшим от начала
ектролиза, для начального периода электрохимического окисления
илина в растворах серной кислоты различных концентраций существует
отношение $\lg I = kt + \mathrm{const}$.

Наличие этого соотношения приводит к предположению, что реакция
ектрохимического окисления анилина является автокаталитической и
вершается в соответствии со схемой реакций окислительной полимери-
ции.

3. Интенсивность электрохимического окисления анилина в растворах
рной кислоты изменяется аналогично изменению аномальной составляю-
ей ионов гидроксония с изменением концентрации серной кислоты.

4. Интенсивный процесс электрохимического окисления анилина в
рнокислотных растворах имеет место при потенциалах, меньших, чем
отенциал выделения кислорода из данных растворов.

5. Наблюдаются две зоны потенциалов анода, где происходит интенсив-
ый окислительный процесс. Наблюдается промежуточная зона потен-
иалов, где окислительный процесс либо ослаблен, либо не имеет места.

В зоне низких потенциалов анода единственным процессом на аноде
вляется окисление анилина. В зоне высоких потенциалов анода, наряду
окислением анилина, наблюдается выделение кислорода.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
7.VI.1950

ЛИТЕРАТУРА

Е. Н. Хомутов, Сообщения о работах членов Менделеевского общества, № 1, 1950.
Н. Е. Хомутов и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 1101, 1950.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА СЕРЕБРЯНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

И. Н. Влодавец и С. Я. Пшежецкий

Исследованию кинетики и механизма реакций неполного каталити- ского окисления органических соединений посвящено ограниченное чис работ. Основная трудность изучения кинетики этого класса каталити- ских реакций связана с тем, что окисление органических соединен молекулярным кислородом обычно является сложным процессом, пре ставляющим собой совокупность последовательных и параллельных реа ций; это обстоятельство затрудняет трактовку экспериментальных данн и нахождение кинетических характеристик основной исследуемой реа- ции.

Окисление метанола в формальдегид молекулярным кислородом, явл ющееся со времени известных работ Е. И. Орлова [1] основным пр мышленным методом производства формальдегида, принадлежит к чис таких сложных каталитических процессов; реакция образования формал- дегида сопровождается побочными реакциями, приводящими к образов нию CO_2 и других продуктов.

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучени этого процесса, самый химизм его не является достаточно твердо уст новленным; неясно, какие именно реакции приводят к образованию пр дуктов полного окисления. Относительно механизма основной реакции — образования формальдегида — в литературе укоренилось представлени о том, что первой стадией процесса является каталитическое дегидрир вание метанола, сопровождающееся последующим окислением образова шегося при этом молекулярного водорода. Это представление был распространено не только на окисные катализаторы, для которых он повидимому, имеет некоторые основания, но также и на такие катали заторы, как серебро, которое со времени исследования М. И. Кузнецова [2 получило широкое распространение как промышленный катализатор дл получения формальдегида из метанола.

Проведенное одним из нас и С. А. Каменецкой [3] исследовани кинетики реакции окисления изопропилового спирта в ацетон на сереб ряном катализаторе* показало, однако, что окисление этого спирта н серебре не идет через стадию дегидрирования, а ацетон образуется пр взаимодействии спирта с адсорбированным на серебре кислородом с по следующим отщеплением воды.

Сопоставление основных закономерностей кинетики окисления метано ла с кинетикой окисления изопропилового спирта, а также с изученно одним из нас и М. Л. Влодавец [4] кинетикой каталитического окисле ния водорода на серебре, дает возможность наметить основные законо мерности кинетики и механизма этих реакций, повидимому, типичны для целого ряда окислительных процессов, идущих в присутствии серебр и, возможно, некоторых других металлов.

---

* Этот процесс не сопровождается побочными реакциями вплоть до температу порядка 400° С.

Ниже излагаются данные о кинетике окисления метанола на серебре, золяющие выяснить также некоторые основные черты механизма этого жного процесса.

Методика эксперимента

Для исследования применялся химически чистый метанол, полученный из сталлического диметилоксалата кипячением последнего с дестиллированной эй. Метанол абсолютировался при помощи амальгамы алюминия. Константы приявшегося метанола: $\overset{\circ}{t}_{кип} = 64{,}5°$ (при 769 мм рт. ст.), $n_D^{18} = 1{,}3300$.

Окисление производилось кислородом воздуха, который очищался пропусканием ез ряд фильтров, а также через поглотительные сосуды с химически чистой ной кислотой, $50^0/_0$-ным раствором едкого кали, прокаленным хлористым кальм и твердой щелочью.

Изучение кинетики окисления метанола производилось динамическим методом. Воздух (в части опытов азот), пройдя очистительную систему, поступал в придля дозировки паров метанола. В испарительной части этого прибора метанол рерывно кипел. В конденсационной части, состоявшей из ряда змеевиков, снабнных ловушками и погруженных в термостат, происходила конденсация избытка ов метанола. Содержание метанола в паровоздушной смеси, выходящей из прира для дозировки, соответствовало упругости пара метанола при температуре мостата.

Смесь паров метанола с воздухом, по обогреваемой трубке, поступала в реакциный сосуд. Последний представлял собой кварцевую трубку диаметром около мм с впаянной кварцевой сеткой, на которой помещался катализатор. Для улучния изотермичности катализатор применялся в форме массивных серебряных риков диаметром около 2 мм. Число последних составляло 100—200 штук.

Обогрев реакционного сосуда осуществлялся электрическим током, проходящим рез нагревательную обмотку, состоявшую из двух секций. Первая служила для догрева реакционной смеси до температуры, близкой к температуре реакции. орая секция позволяла регулировать температуру зоны реакции. Постоянство огрева достигалось применением стабилизатора напряжения.

Температура зоны реакции измерялась термопарой серебро-константан в тонкоенном кварцевом капилляре; спай термопары находился в центре слоя катализара.

Газы, выходящие из реактора, пропускались через поглотительные склянки водой, где улавливались формальдегид и непрореагировавший метанол. В жидких одуктах реакции формальдегид определялся иодометрическим способом, а метал — окислением хромовой кислотой.

Неконденсирующиеся газы, прошедшие поглотительную систему, анализировались в аппарате ТИ; определялось содержание CO_2, O_2, CO, H_2, CH_4.

Экспериментальные данные

Исследование кинетики процесса окисления метанола осуществлялось утем установления зависимости состава продуктов реакции:

1) от скорости прохождения газового потока сквозь слой катализатора,) от состава исходной смеси газов, 3) от температуры.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие состав продуктов еакции, а также сходимость материального баланса в одной из серий пытов. Из таблицы видно, что количества пропущенного метанола и кислорода, вычисленные из результатов анализа продуктов реакции, довлетворительно согласуются с фактически пропущенными количествами.

Обозначения:

$\overset{\circ}{C}_к$ — начальная концентрация кислорода;

$\overset{\circ}{C}_м$ — начальная концентрация метанола;

$C_к$, $C_м$, $C_ф$, $C_у$, $C_в$ — концентрация кислорода, метанола, формальдегида, углекислоты и водорода в прореагировавшей смеси;

$\alpha_к = \dfrac{C_к^0 - C_к}{C_к^0}$ — степень превращения кислорода;

$$\alpha_{м} = \frac{C_{м}^{0} - C_{м}}{C_{м}^{0}}$$ — степень превращения метанола;

$$\alpha_{м}^{ф} = \frac{C_{ф}}{C_{м}^{0}}$$ — степень превращения метанола в формальдегид;

$$\alpha_{м}^{у} = \frac{C_{у}}{C_{м}^{0}}$$ — степень превращения метанола в углекислоту;

$$\alpha_{м}^{в} = \frac{C_{в}}{C_{м}^{0}}$$ — степень превращения метанола в водород.

Таблица

t° C	Пропущено в час (в миллимолях)				Содержится в продуктах реакции (в миллимолях)						
	CH_3OH		O_2								
	фактически	по балансу	фактически	по балансу	CH_3OH	CH_2O	CO_2	H_2	CO	CH_4	O_2
321	168	164	86	87	155	8	0	0	1	0	82
332	163	164	85	92	146	14	3	0	1	0	80
343	159	151	83	83	130	18	3	0	0	0	70
375	151	148	80	75	106	34	8	1	0	0	47
375	151	150	80	76	108	35	7	2	0	0	49
385	150	163	78	80	88	61	13	6	1	0	31
416	143	151	75	73	65	70	16	12	0	0	20
426	141	136	74	68	57	63	16	10	0	0	18
426	141	133	74	67	56	62	15	9	0	0	18
477	131	134	66	60	48	72	13	7	1	0	7
497	129	127	66	66	33	74	15	14	5	0	13
517	127	119	64	60	31	69	14	11	5	0	9

Поскольку такие продукты, как CO и CH_4, практически отсутствовали, для степеней превращения справедливы следующие соотношения:

$$\alpha_{м} = \alpha_{м}^{ф} + \alpha_{м}^{у}, \tag{1}$$

$$\alpha_{к} = \frac{1}{2}\,\frac{C_{м}^{0}}{C_{к}^{0}}\,(\alpha_{м} + 2\alpha_{м}^{у} - \alpha_{м}^{в}) \tag{2}$$

или

$$\alpha_{к} = \frac{1}{2}\,\frac{C_{м}^{0}}{C_{к}^{0}}\,(3\alpha_{м} - 2\alpha_{м}^{ф} - \alpha_{м}^{в}).$$

Опыты по варьированию скорости потока при постоянном исходном составе смеси $\left(\frac{C_{м}^{0}}{C_{к}^{0}} = 2\right)$ приводят к следующей приближенной простой зависимости для скорости расходования кислорода:

$$-\frac{dC_{к}}{dt} = kC_{к}. \tag{3}$$

Іоскольку изменением объема вследствие стехиометрии реакции благ ря разбавлению азотом можно пренебречь, интегрирование уравне (3) для динамических условий дает

$$-v \ln (1 - \alpha_к) = k, \qquad (4)$$

v — скорость газового потока.

Выполняемость уравнения (4) иллюстрируется табл. 2, в которой веденны данные для одной из серий опытов по варьированию скорости ока. Опыты, проведенные при других температурах, дают также влетворительное постоянство константы. Таким образом, скорость расования кислорода при данном начальном составе смеси следует уравию первого порядка.

Таблица 2

Проверка уравнения (4) для скорости расходования кислорода. Варьирование скорости потока при 302° С

$C^0_м / C^0_к$	v см³/сек	$\alpha_к$	k	$C^0_м / C^0_к$	v см³/сек	$\alpha_к$	k
2,01	0,97	0,499	0,67	1,98	2,22	0,300	0,79
2,00	1,07	0,521	0,79	2,00	2,47	0,313	0,92
1,99	1,18	0,434	0,67	1,98	2,70	0,272	0,85
2,00	1,28	0,463	0,80	2,00	4,75	0,198	(1,05)
2,01	1,38	0,397	0,70	1,98	5,80	0,139	0,87
2,00	1,53	0,407	0,80	1,98	7,52	0,109	0,86
1,99	1,69	0,372	0,79	1,92	10,40	0,106	(1,17)
2,00	1,85	0,340	0,77	1,96	12,68	0,055	0,73
2,01	2,01	0,285	0,67				

Соотношение между концентрациями различных компонентов в конечной смеси при варьировании скорости потока и начального состава

Изменение скорости потока приводит как к изменению общей степени превращения метанола ($\alpha_м$), так и к изменению соотношения между концентрациями продуктов реакции.

Характер зависимости степеней превращения от обратной скорости потока для одной из серий опытов иллюстрируется рис. 1. Кривая для $\alpha_к$ рассчитана по уравнению первого порядка (3). О том, как вычислялись остальные кривые, см. ниже. Закономерности, которым подчиняется изменение соотношения между степенями превращения метанола в различные вещества в опытах с варьированием скорости потока при постоянном составе, иллюстрируется рис. 2. Формулировка этих закономерностей изложена далее.

Характер зависимости течения процесса от начального состава иллюстрируется рис. 3. По оси абсцисс отложена величина $\frac{C^0_м}{C^0_м + C^0_к}$, по оси ординат — степени превращения. Точки отвечают экспериментальным данным.

Характерным является прохождение кривых для $\alpha^ф_м$ и $\alpha^в_м$ через максимум при некотором определенном составе исходной смеси.

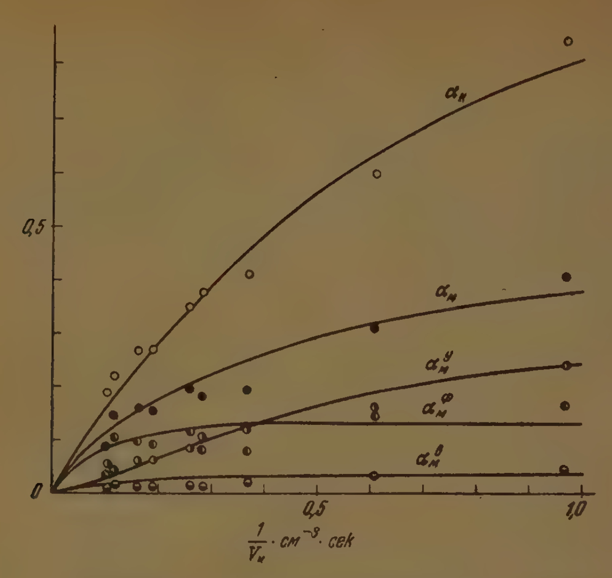


Рис. 1. Зависимость степеней превращения от обратной скорости потока при 170° С

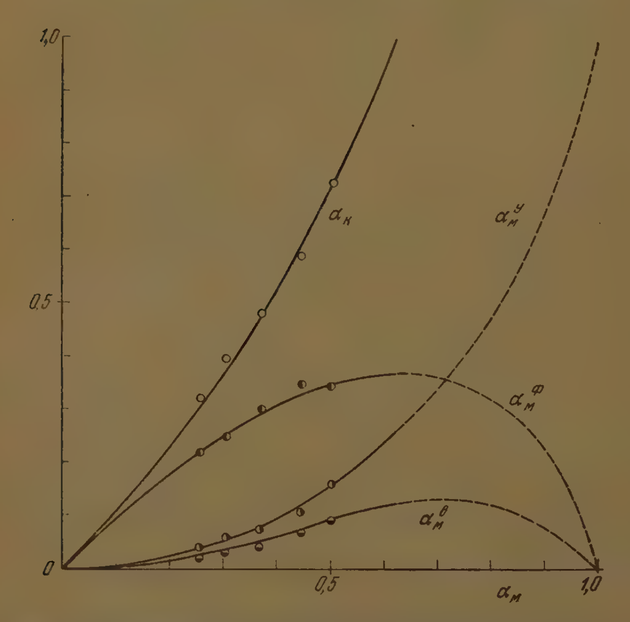


Рис. 2. Зависимость различных степеней превращения от полной степени превращения метанола ($\alpha_м$) в опытах с варьированием скорости потока

оотношения между различными степенями превращения при варьинии начального состава смеси иллюстрируется также рис. 4, где си абсцисс отложена степень превращения метанола $\alpha_м$, по оси орди— величина $2\frac{C_к^0}{C_м^0}\alpha_к$, а также остальные степени превращения.

Зависимость течения процесса от температуры

Характер температурной зависимости степеней превращения для одноиз образцов катализатора иллюстрируется рис. 5. Существенной бенностью процесса является превалирование реакции образования мальдегида над побочными реакциями при более высоких темперару. Это указывает на значительно меньший температурный коэффициент очных реакций в сравнении с основной реакцией.

Так как катализатор оказался недостаточно стабильным, произвести ное определение энергии активации не удалось.

Путем пересчета данных для температурной зависимости, привеДені на рис. 5, величина энергии активации суммарного процесса кет быть оценена приблизительно в 16 000 кал/моль. При более выких температурах реакция переходит в диффузионную область и ее теше определяется существенно отличными закономерностями.

Основные реакции процесса окисления метанола

Из полученных данных следует, что общая степень превращения метала $\alpha_м$ растет с увеличением содержания кислорода в исходной смеси. ри уменьшении содержания кислорода до нуля степень превращения кже стремится к нулю. При пропускании паров метанола в смеси чистым азотом над восстановленным серебряным катализатором метанол разлагается при нескольких стах градусов. Таким образом, в условиях, в которых проводились измерения, на серебре реакция дегидрироваия метанола не имеет места. Это согласуется с результатами исследования кисления изопропилового спирта на том же катализаторе, полученными цитированной работе [3].

Степень превращения метанола в формальдегид растет с увеличением онцентрации кислорода. При малых концентрациях кислорода CO_2 рактически не образуется. С дальнейшим увеличением концентрации кислорода возрастает количество CO_2, а концентрация формальдегида роходит через максимум. Это дает основание предположить, что формальегид является промежуточным продуктом в данном процессе, а CO_2, идимо, является продуктом окисления формальдегида

Концентрация водорода в продуктах реакции также вначале растет увеличением содержания кислорода в исходной смеси, а затем прохоит через максимум.

При уменьшении содержания кислорода, степени превращения метаюла в CO_2 и в H_2 делаются весьма близкими по величине, т. е. при недостатке кислорода CO_2 и H_2 образуются в эквивалентных количествах. Это указывает на то, что CO_2 и H_2 образуются в одной реакции. Поскольку, как было отмечено, CO в продуктах реакции практически отсутствует и CO_2, видимо, является продуктом окисления формальдегида, можно предположить, что CO_2 и H_2 являются продуктами следующей реакции:

$$CH_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + H_2.$$

Эти же вещества образуются и при гомогенном окислении формальдегида [5].

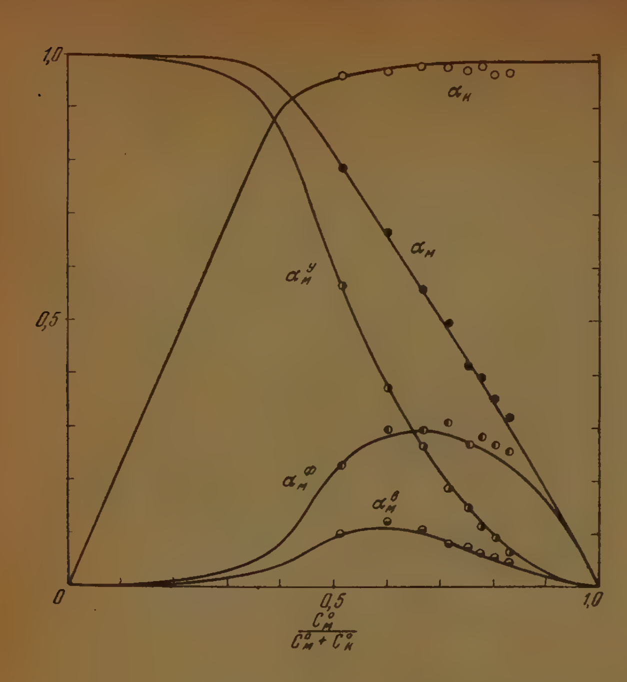


Рис. 3. Зависимость степеней превращения от начального состава. Скорость потока 2,5 см³ / сек

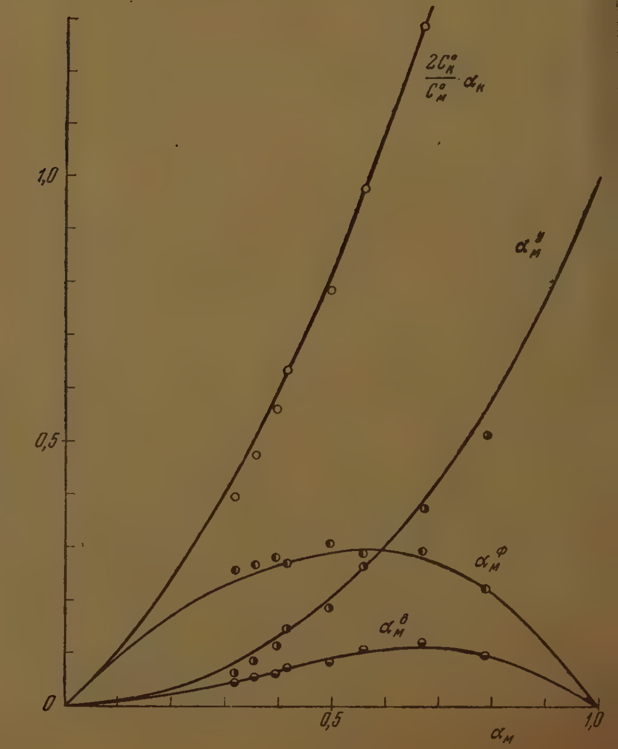


Рис. 4. Зависимость степеней превращения от полной степени превращения метанола ($\alpha_м$) в опытах с варьированием начального состава. Скорость потока 2,5 см³ / сек

Весьма вероятно, что окисление формальдегида протекает через проме-
ючную стадию образования муравьиной кислоты

$$CH_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2,$$

рая, как известно [6, 7], легко разлагается на серебре с образова-
м CO_2 и водорода.

Наличие максимума на кривой зависимости концентрации водорода
содержания кислорода связано, очевидно, с протеканием реакции
сления водорода, скорость которой на этом катализаторе по порядку
ичины близка к скорости окисления метанола [4].

Таким образом, рассмотрение экспериментальных данных приводит
выводу, что главными реакциями процесса окисления метанола можно
агать следующие:

$$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O, \tag{5}$$

$$CH_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2 + CO_2, \tag{6}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O. \tag{7}$$

Хотя процесс окисления метанола в формальдегид, повидимому, ослож-
н и другими реакциями, они, видимо, играют значительно меньшую
ль. Это позволяет при рассмотрении кинетики ограничиться написан-
ми тремя основными реакциями.

зможный механизм и уравнения кинетики реакций окисления метанола

При истолковании кинетики этого процесса мы исходим из схемы
ханизма реакции каталитического окисления на серебре, уже излагав-
ейся в цитированных работах [3, 4], а именно:

1. Реакции окисления происходят при взаимодействии молекул окис-
нющегося вещества с адсорбированным на серебре кислородом; адсорбция
кисляющихся веществ на металле играет незначительную роль и не
казывается на кинетике реакции.

2. Активный адсорбированный кислород, взаимодействие с которым
пределяет характер кинетики всех реакций окисления, является сравни-
ельно слабо связанным с поверхностью серебра.

Согласно электрохимическим измерениям [8] этот относительно слабо
вязанный кислород характеризуется почти энергетически однородной
вязью с поверхностью серебра.

3. Другие вещества, кроме окисляющихся, практически не адсорби-
руются на кислородной пленке.

4. Скорость десорбции кислорода с поверхности серебра мала в срав-
нении со скоростью его взаимодействия с окисляющимися веществами;
поэтому адсорбционное равновесие для кислорода не успевает устанавли-
ваться.

5. Реакции окисления практически необратимы.

Таким образом, процесс каталитического окисления метанола может
быть представлен следующей схемой, в которой квадратные скобки обоз-
начают адсорбированное состояние:

$$1.\quad O_2 + Ag \xrightarrow{k_1} Ag\,[O_2];$$

$$2.\quad CH_3OH + Ag\,[O_2] \xrightarrow{k_2} CH_2O + H_2O + Ag;$$

$$3.\quad CH_2O + Ag\,[O_2] \xrightarrow{k_3} CO_2 + H_2 + Ag;$$

$$4.\quad H_2 + Ag\,[O_2] \xrightarrow{k_4} H_2O + Ag.$$

В соответствии с этой схемой скорости реакций описываются следующей системой уравнений:

$$-\frac{dC_к}{dt} = k_1 C_к (1 - \theta_к); \tag{8}$$

$$-\frac{dC_м}{dt} = k_2 C_м \theta_к; \tag{9}$$

$$\frac{dC_ф}{dt} = k_2 C_м \theta_к - k_3 C_ф \theta_к; \tag{10}$$

$$\frac{dC_в}{dt} = k_3 C_ф \theta_к - k_4 C_в \theta_к, \tag{11}$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 — константы; $\theta_к$ — стационарная степень заполнения кислородом поверхности катализатора.

Из условий материального баланса следует

$$-\frac{dC_к}{dt} = \frac{1}{2}\theta_к (k_2 C_м + k_3 C_ф + k_4 C_в). \tag{12}$$

Сопоставляя уравнения (8) и (12), находим для стационарной степени заполнения поверхности катализатора кислородом:

$$\theta_к = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{2k_1}\frac{C_м}{C_к} + \frac{k_3}{2k_1}\frac{C_ф}{C_к} + \frac{k_4}{2k_1}\frac{C_в}{C_к}}. \tag{13}$$

Подстановка (13) в уравнения (8)—(11) дает уравнения, определяющие зависимость концентраций компонентов от времени.

Сопоставление уравнений (8)—(11) с опытом удобно произвести путем проверки зависимости между степенями превращения, вытекающей из этих уравнений. Деля уравнение (10) на (9) и интегрируя для $k_3 \neq k_2$, получаем

$$\alpha_м^ф = \frac{(1 - \alpha_м) - (1 - \alpha_м)^{\frac{k_3}{k_2}}}{\frac{k_3}{k_2} - 1}. \tag{14}$$

Связь между степенью превращения метанола в CO_2 и общей степенью превращения метанола $\alpha_м$ вытекает из равенства (1), сочетание которого с уравнением (14) дает возможность выразить $\alpha_м^у$ через $\alpha_м$.

Связь $\alpha_м^в = f(\alpha_м)$ получается аналогично (14) комбинацией уравнений (9), (10) и (11). На рис. 6 приведена зависимость $\alpha_м^ф = f(\alpha_м)$ для различных значений отношения $\frac{k_3}{k_2}$, вычисленные по уравнению (14).

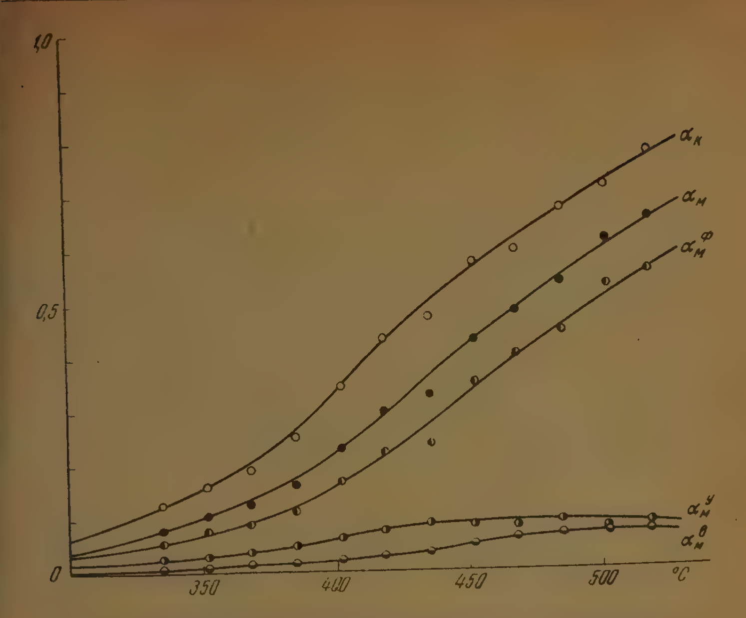


Рис. 5. Зависимость степеней превращения от температуры

Рис. 6. Зависимость степеней превращения метанола в формальдегид от полной степени превращения метанола. Кривые вычислены по формуле (1) при различных значениях $\frac{K_3}{K_2}$

Из графика рис. 6 следует, что при больших степенях общего п вращения метанола, т. е. $\alpha_м \approx 1$, при любых значениях отношен $\frac{k_3}{k_2}$, степень превращения метанола в углекислоту стремится к едини

Кривые на рис. 2 и 4 рассчитаны приведенным выше способом д различных значений $\frac{k_3}{k_2}$. Зависимость $\alpha_к = f(\alpha_м)$ вычислялась из со ношения (2).

Соответствие экспериментальных данных теоретическим кривым у зывает на удовлетворительную выполняемость соотношений между сте нями превращения, вытекающими из принятой схемы механизма реакци

При соотношении начальных концентраций метанола и кислоро $\frac{C_м^0}{C_к^0} = 2$, как нетрудно показать, любое из отношений $\frac{C_м}{C_к}$, $\frac{C_ф}{C_к}$, $\frac{C_в}{C_к}$ довольно широких пределах остается практически неизменным, вследств чего величина $(1 - \theta_к)$ является приближенно постоянной. Вследств этого уравнение (8) приближенно передается уравнением 1-го поряд (3), которое, как показано выше, удовлетворительно описывает опытн данные.

Пользуясь этим уравнением и соотношениями между степенями пр вращения $\alpha_к = f(\alpha_м)$, $\alpha_м^ф = f(\alpha_м)$, $\alpha_м^у = f(\alpha_м)$, $\alpha_м^в = f(\alpha_м)$, вытекающим из основных уравнений кинетики (8)—(11), можно вычислить кривы описывающие зависимость всех степеней превращения от времени (или в динамических условиях, от скорости потока). Как видно из рис. 1, эт кривые удовлетворительно согласуются с опытом.

Сопоставление изложенных результатов по кинетике окисления мета нола с данными для окисления изопропилового спирта в ацетон, полу ченными в цитированной работе [3], указывают на идентичность меха низмов этих реакций. Различие заключается лишь в том, что ацето в силу большей устойчивости при адсорбции на кислородной пленке н окисляется, но, как было показано, тормозит реакцию окисления спирт в силу чисто адсорбционного эффекта. Формальдегид же при адсорбци на активном адсорбированном кислороде претерпевает дальнейшие пре вращения, приводящие к образованию CO_2 и водорода.

Весьма вероятно, что окисление некоторых других веществ (окис углерода, этилен) также характеризуется закономерностями, укладываю щимися в изложенную схему.

Следует подчеркнуть, что кинетика окисления изопропилового спирта метанола и водорода на серебре, описанная при помощи изложенной схе мы, существенно отличается от так называемой лэнгмюровской кинетик отсутствием допущений о наличии адсорбционного равновесия дл какого-либо компонента или о существовании обратимой стадии.

Выводы

1. Исследована кинетика окисления метилового спирта в формальде гид молекулярным кислородом на серебряном катализаторе. Первична реакция на данном катализаторе и в исследованных условиях представ ляет собой не дегидрирование, но прямое окисление спирта адсорбиро ванным кислородом.

2. Энергия активации суммарной реакции окисления составляет вели чину около 16 000 кал/моль. Реакции окисления формальдегида водорода имеют энергию активации, существенно меньшую, чем энерги активации окисления метанола.

3. Дано истолкование механизма реакции, основанное на предполо жениях: а) наличия последовательных элементарных стадий адсорбци

...орода и снятия его с поверхности катализатора окисляющимся веще-...м; б) отсутствия адсорбционного равновесия; в) энергетической одно-...юсти адсорбированного активного кислорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
13.VI.1950

ЛИТЕРАТУРА

. И. Орлов, Формальдегид, его добывание, свойства и применение, 2 изд., 1935.
. И. Кузнецов, Изв. Харьковского технологического института, 5, 1910.
. Я. Пшежецкий и С. А. Каменецкая, Журн. физ. хим., 23, 1936, 1949.
. Я. Пшежецкий и М. Л. Влодавец, Журн. физ. хим., 24, 353, 1950.
. F. Snowdon, D. W. Style, Trans. Farad. Soc., 35, 426, 1939.
. N. Hinshelwood, B. Topley, Journ. Chem. Soc., 123, 1014, 1923.
. M. Schwab, N. Theophilides, Journ. Phys. Chem., 50, 427, 1946.
. А. Раков, Диссертация, Институт им. Карпова, 1947.

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ

Э. С. Саркисов

Изучение характера изменения межатомных расстояний является ним из методов исследования строения органических молекул и в из стной степени может содействовать дальнейшему развитию теории хи ческого строения А. М. Бутлерова, которому принадлежит наибо точная формулировка учения о связи атомов по закону валентности [

Каждая связь между двумя определенными атомами в молекуле хара теризуется соответствующей величиной межатомного расстояния, котор зависит от природы и механизма сил, действующих между атомам В принципе такое расстояние может быть определено путем решен соответствующей квантовомеханической задачи о движении электрон вокруг ядер. Однако данная задача очень сложна и современная теор сцепления атомов не способна при помощи последовательных квантов механических методов разрешить ее, тем более для многоатомных орг нических молекул. Поэтому успешный расчет расстояний между атомам соединенными валентными связями в многоатомных молекулах, в насто щее время возможен только на основе применения полуэмпирическо метода.

В результате применения рентгенографического, электронографич ского и спектроскопического методов исследования молекул органич ских соединений накопилось в литературе большое число экспериме тальных данных о расстояниях между атомами в молекулах.

Весьма ценным фактом, привлекшим наше внимание, являетс известное эмпирическое правило, согласно которому длина ординарно двойной или тройной связи между данными двумя атомами в разнооб разных молекулах органических соединений сохраняется постоянно Например:

1. Межатомное расстояние в ординарной связи C—C в различны молекулах имеет постоянное значение и равно 1,54 Å (алмаз 1,542 Å хлораль 1,52 Å, гликоколь 1,52 Å, этан 1,55 Å, пропан 1,54 Å, изобута 1,54 Å, неопентан 1,54 Å, циклопропан 1,53 Å, ацетон 1,57 Å, *d*, *l*-алани 1,54 Å, циклопентан 1,52 Å, циклогексан 1,53 Å, изобутилен 1,54 Å тетраметилэтилен 1,54 Å, мезитилен 1,54 Å, гексаметилбензол 1,54 Å, транс-2-бутилен 1,53 Å, цис-2-бутилен 1,54 Å, транс-2,3-этоксибута 1,53 Å, цис-2,3-этоксибутан 1,54 Å, паральдегид 1,54 Å, метальдегид 1,54 Å, бутилбромид 1,55 Å, нонакозан 1,54 Å, тетрагидрофуран 1,54 Å, метилен-циклобутан 1,56 Å, мезитилен 1,54 Å, гексаметилбензол 1,54 Å).

2. В двойной связи C=C межатомное расстояние сохраняется постоянным и равно 1,34 Å (этилен 1,34 Å, стилбен 1,33 Å, бензохинон 1,32 Å, кетен 1,35 Å, аллен 1,34 Å, метиленциклобутан 1,34 Å).

3. В тройной связи C≡C межатомное расстояние сохраняется практически постоянным и равно 1,20 Å (ацетилен 1,20 Å, метилацетилен 1,21 Å, диацетилен 1,19 Å, диметилдиацетилен 1,20 Å, дифенилацетилен 1,19 Å, дифенилдиацетилен 1,18 Å, дибромацетилен 1,20 Å, дииодацетилен 1,18 Å, CH≡CHal 1,20 Å).

4. Длина связи между атомами углеродов в ароматических ядрах изменяется от 1,39 до 1,42 Å, т. е. весьма близка к значению расстояния CC в графите 1,42 Å (гексахлорбензол 1,41 Å, 1, 2, 4, 5-тетрахлорбен-

,40 Å, пикрилиодид 1,39 Å, 1, 3, 5-трибромбензол 1,39 Å, 1, 3, 5-три-бензол 1,41 Å, 1, 3, 5-трииодбензол 1,41 Å, 1, 3, 5-тринитробензол Å, *п*-дибромбензол 1,41 Å, *м*-дихлорбензол 1,40 Å, *п*-дихлорбензол Å, *о*-дихлорбензол 1,40 Å, *о*-дииодбензол 1,42 Å, *м*-дииодбензол 1,42 Å, иодбензол 1,42 Å, хлорбензол 1,39 Å, бензол 1,39 Å, *п*-иоданилин Å, α-резорцин 1,39 Å, β-резорцин 1,39 Å, 4,5-дибром-*о*-ксилол 1,40 Å, илол 1,40 Å, 5,6-дибромгидринден 1,42 Å, мезитилен 1,39 Å, нафталин Å, дурол 1,41 Å, *п*, *п'*-дииоддифениловый эфир 1,42 Å, 6,7-дибром-3, 4-тетрагидронафталовый эфир 1,42 Å, 6, 7-дибром — 1, 2, 3, 4-тетра-онафталин 1,42 Å, дифенил 1,42 Å, азобензол (цис) 1,39 Å, азобензол ис) 1,39 Å, гексаметилбензол 1,39 Å, антрацен 1,41 Å, дифенилацети-1,39 Å, стилбен 1,39 Å, дибензил 1,41 Å, дифенилдиацетилен 1,39 Å, ен 1,41 Å, *п*-терфенил 1,42 Å, *п*-тетрафенил 1,42 Å, иодид тетрафенил ьяка 1,39 Å, фталоцианин 1,39 Å).

. Длина связи между атомами углерода и водорода C — H в раз-ных молекулах изменяется в пределах 1,06—1,09 Å (цианистый во-д 1,057 Å, формальдегид 1,09 Å, метан 1,09 Å, ацетилен 1,057 Å, ен 1,06 Å, этан 1,09 Å, бензол 1,08 Å).

. Межатомное расстояние в ординарной связи C — O в различных екулах имеет постоянное значение и равно 1,44 Å (метилнитрит 1,44 Å, илнитрат 1,43 Å, α-метилгидроксиламин 1,44 Å, диметиловый эфир Å, метилборат 1,43 Å, фуран 1,40 Å, диоксан 1,46 Å, 2,5-дигидрофу-1,43 Å, тетрагидрофуран 1,43 Å, пентаэритрит 1,46 Å, паральдегид Å, метальдегид 1,43 Å, *п*,*п'*-дииоддифениловый эфир 1,42 Å, цис-этоксибутан 1,43 Å, транс-2,3-этоксибутан 1,43 Å).

7. Для двойной связи C = O, хотя и не наблюдается строгого посто-тва в значении межатомного расстояния в различных молекулах, но ется постоянным в пределах ошибок измерений для ряда соедине-, в частности для альдегидов, кетонов, и равно 1,20 Å (формальдегид Å, ацетальдегид 1,22 Å, гликоколь 1,25 Å, недокись углерода 1,20 Å, етопиперазин 1,25 Å, диацетил 1,20 Å, мочевина 1,25 Å, мочевина — екись водорода 1,24 Å, глиоксаль 1,20 Å, α-щавелевая кислота 1,22 Å, авелевая кислота 1,20 Å, метилизоцианат 1,18 Å).

8. Примерное постоянство расстояния в большом числе соединений людается также для связей C — F, C — Cl, C — Br, C — J, C — S, -N, C≡N и др.

Большое число вышеприведенных экспериментальных фактов, под-рждающих постоянство длины связи между данными двумя атомами молекулах различных органических соединений, позволяет считать, образование химической связи зависит главным образом от приро-и строения двух атомов, участвующих в этой связи. Данный вывод ласуется с идеей, сформулированной впервые В. В. Марковниковым [2], ласно которой на реакции отдельных атомов оказывают влияние преж-всего атомы, связанные с ним непосредственно, и уже в значительно ьшей степени непосредственно несвязанные атомы.

Другими словами, мы полагаем, что химическая связь между сосед-ми атомами в молекулах органических соединений находится в функ-ональной зависимости от энергетического состояния локализованного ектронного облака, образованного за счет обобществления определен-го числа валентных электронов, участвующих в этой связи. Благодаря кализации электронного облака в пространстве между двумя данными товами атомов связь их в различных молекулах будет характеризо-ться всегда одной определенной электронной плотностью и, следова-льно, длина связи будет оставаться постоянной.

Беря за основу эти представления о природе химической связи в ганических молекулах, мы попробуем связать определенной математи-ской закономерностью длину связи между двумя данными атомами с электронными состояниями.

Результаты предпринятого нами ранее [3] исследования в обла расчетов межатомных расстояний элементов и их соединений в метал ческих кристаллах оказались полезными для вывода уравнения, поз ляющего вычислить длины связей между атомами в молекулах орга ческих соединений.

Полученное нами полуэмпирическое уравнение имело следующий

$$d = c\,\frac{F^{1/3}}{f^{1/3}}.$$

В этом уравнении f выражало число валентных электронов, уча вующих в образовании электронного облака, которое не фиксирован не локализовано в определенных местах кристалла. Поэтому оно оп делялось максимальным числом валентных электронов данного элемен

Ввиду того что в металлических кристаллах электронное облако локализовано, в уравнении (1) эффект отталкивания между валентны электронами и остальными электронами атома, а также между валентн ми электронами, учитывался нами суммарно в виде одной функции F, зн чение которой выражалось, как $Z^2/_3$ (где Z — общее число электронов атоме или порядковый номер элемента).

В молекулах органических соединений, для которых нами принимае ся понятие локализованного электронного облака, величина f, наприм в случае ординарной связи будет определяться не всеми валентны электронами атома, а двумя, в случае двойной связи — четырьмя и д тройной связи — шестью электронами, т. е. в образовании ординарн связи каждый атом участвует одним валентным электроном: $f_1 + f_2$ $= 1 + 1 = 2$. Соответственно имеем для двойной связи: $f_1 + f_2 = 2 + 2 =$ и для тройной связи $f_1 + f_2 = 3 + 3 = 6$.

Точно так же невозможно в данном случае учитывать эффект эле тронного отталкивания в виде одной функции F. Этот эффект можно пре ставить состоящим минимум из трех частей. Первые две из них F_1 и F_2 — эффекты отталкивания между валентными электронами $(f_1 + f_2)$ и эле тронами остовов атомов соответствующих компонентов данной химическо связи. Третье слагаемое F_f — эффект отталкивания между самими вален ными электронами $(f_1 + f_2)$, участвующими в образовании данной связи

Ввиду того что любую связь в данной органической молекуле м рассматриваем независимо от других связей, т. е. условно, как изол рованную двухатомную модель со своим собственным электронным обла ком, мы сочли возможным такую систему изучить на основе принципо теории электронного газа. Исходным положением для получения необхо димого уравнения является определение общей энергии системы, состоя щей из двух атомов, которая складывается нами, как и при вывод формулы (1), из потенциальной энергии сил кулоновского притяжени и из кинетической энергии валентных электронов, участвующих в обра зовании данной связи $(f = f_1 + f_2)$:

$$E = E_{\text{пот.}} + E_{\text{кин.}} = -\gamma_1\,\frac{f^2 e^2}{r} + \gamma_2\,\frac{f^{5/3}}{r^2}.$$

Из условия минимума общей энергии равновесное значение межатомного расстояния данной связи $r = r_0$ определяется уравнением:

$$r_0 = \frac{c_0}{(f_1 + f_2)^{1/3}}. \qquad (2)$$

Вводя в уравнение (2) величины F_1, F_2 и F_f, мы учитываем также энергию взаимодействия электронов в поле самих электронов, т. е. энергию

лкивания между валентными электронами и электронами остовов ато-а также между валентными электронами:

$$r_0 = c\,\frac{F_1^{1/3} + F_2^{1/3} + F_f^{1/3}}{(f_1 + f_2)^{1/3}}\,. \tag{3}$$

Значения функции F_1 и F_2 выражаются, как $(Z - f_{\text{макс}})^{2/3}$, где Z — об-число электронов в атоме или порядковый номер, $f_{\text{макс}}$ — максималь-число валентных электронов атома, участвующих во всех связях ной молекулы.

Например, в молекуле метана CH_4 для связи C — H

$$F_C = (6-4)^{2/3} \text{ и } F_H = (1-1)^{2/3}.$$

угими словами, разность $(Z - f_{\text{макс}})$ определяет число электронов остова ма.

Нами было установлено, что функция F_1 и $F_2 = (Z - f_{\text{макс}})^{2/3}$ выра-ет соответствующий эффект для тех атомов, остовы которых обладают олненными электронными оболочками, как, например, четырехвалент-й остов углерода, пятивалентный остов азота, трехвалентный остов дия и др.

Если остовы атомов имеют незаполненную внешнюю оболочку, состоя-ю из s- и p-электронов, как, например, одновалентные остовы гало-ов, двухвалентный остов кислорода или трехвалентный остов азота, то едствие избыточного положительного заряда ядра происходит сжатие, личение прочности связи их с ядром, и, следовательно, имеет место тветствующее понижение эффекта отталкивания. Это понижение для ех подобных атомов происходит на величину $n^{2/3}$, где $n = \sum (s + p)$ — мма всех имеющихся s- и p-электронов, находящихся во внешней не-полненной оболочке остова атома. Так, для галоидов $n = 6$; для кисло-да $n = 4$; для трехвалентного остова азота $n = 2$; для четырехвалентного това углерода и трехвалентного остова бора $n = 0$ и т. д.

Учитывая эту поправку для всех атомов

$$F_1 \text{ и } F_2 = (Z - f_{\text{макс}})^{2/3} - n^{2/3}. \tag{4}$$

Эффект отталкивания между самими валентными электронами, участ-ующими в образовании данной химической связи, равен, очевидно,

$$F_f = (f_1 + f_2)^{2/3}\,. \tag{5}$$

Коэффициент пропорциональности c, как видно из уравнения (3), исленно равен радиусу изолированного атома водорода, т. е. радиусу ормальной (одноквантовой) орбиты в атоме водорода a_0, ибо при $F_1 = 0$; $F_2 = 0$; $f_1 = 1$; $f_2 = 0$:

$$c = r_H = a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} = 0{,}54\ \text{Å}.$$

Подставив это значение c в (3), получим

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \cdot \frac{F_1^{1/3} + F_2^{1/3} + F_f^{1/3}}{(f_1 + f_2)^{1/3}}\,. \tag{6}$$

Уравнение, полученное на основании введенных выше представлений, озволило рассчитать межатомные расстояния большого числа связей с точностью, весьма близкой к точности опытных определений (табл. 1—6).

Таблица

Связь	f_1+f_2	Органические соединения	Эксп. r_0, Å		Вычисл. r_0, Å	Å
>C—C<	2	Алифатические	1,54		1,55	+0,
>C=C<	4	Этиленовые	1,34		1,31	−0,
—C≡C—	6	Ацетиленовые	1,20		1,18	−0,
…C⋯…C⋯	3	Ароматические (бензольные ядра)	1,39		1,40	+0,
>C—H	2	Алифатические Этиленовые Ацетиленовые Ароматические	1,09 1,06 1,06 1,08	1,07 (среднее)	1,04	−0,0
>C—O—	2	Эфиры и др.	1,44		1,45	+0,0
>C=O	4	Альдегиды, кетоны и др.	1,20		1,22	+0,0

Таблица 2

Связь >C—F; $f_1 + f_2 = 2$

Формула	Наименование вещества	Эксп. r_0, Å	Вычисл. r_0, Å
CCl_3F	Трихлорфторметан	1,40	1,43
$CHCl_2F$	Дихлорфторметан	1,41	
CH_2ClF	Хлорфторметан	1,40	
CH_2F_2	Фтористый метилен	1,42	
CH_3F	Фтористый метил	1,42	

Вычисление межатомных расстояний разнообразных связей, приводимых нами в табл. 1—6, производилось уравнением (3) при одинаковом численном значении константы $c = 0{,}56$ Å, которое довольно близко к величине $a_0 = 0{,}54$ Å. Экспериментальные данные о расстояниях взяты, главным образом из книги Уэланда и других [4]. Точность определения экспериментальных межатомных расстояний, приводимых в табл. 1—6, составляет $\pm$ (0,02—0,03) Å.

Как видно из табл. 1, длина связи CC в бензольном ядре рассчитывалась из предположения, что сумма валентных электронов ($f_1 + f_2$), образующих локализованное электронное облако между двумя атомами углерода, равна трем. В самом деле, принимая для связи CC в бензольном ядре $f_1+f_2=3$, мы получили весьма удовлетворительное совпадение между вычисленной

Таблица 3

Связь $>C-Cl$; $f_1 + f_2 = 2$

Формула	Наименование вещества	Эксп. r_0, Å	Вычисл. r_0, Å
$CClN$	Хлорциан	1,67	
CCl_2O	Фосген	1,68	
CCl_2S	Тиофосген	1,70	
$CHCl_2F$	Дихлорфторметан	1,73	
C_2HCl	Хлорацетилен	1,68	
C_2HCl_3	Трихлорэтилен	1,71	
$C_2H_2Cl_2$	1,2-дихлорэтилен (цис)	1,67	
$C_2H_2Cl_2$	1,2-дихлорэтилен (транс)	1,69	
$C_2H_2Cl_2$	1,1-дихлорэтилен	1,69	1,68
C_2H_3Cl	Хлористый винил	1,69	
C_4H_7Cl	Изокротилхлорид	1,72	
C_6Cl_6	Гексахлорбензол	1,70	
$C_6H_2Cl_4$	1,2,4,5-тетрахлорбензол	1,72	
$C_6H_3Cl_3$	1,3,5-трихлорбензол	1,69	
$C_6H_4Cl_2$	*м*-дихлорбензол	1,69	
$C_6H_4Cl_2$	*п*-дихлорбензол	1,69	
$C_6H_4Cl_2$	*о*-дихлорбензол	1,71	
C_6H_5Cl	Хлорбензол	1,69	

экспериментальной величиной r_0. Такое предположение относительно бразования связи CC в бензольном ядре является наиболее правдопобным, так как при наличии в этом кольце шести равноценных связей CC и общего числа электронов, равного восемнадцати, естественно, а каждую отдельную связь должно приходиться по три электрона.

Таким образом, на примере расчета длины связи CC в бензольном ольце мы показываем, что поведение валентных электронов в образовании химической связи необходимо рассматривать безотносительно к понятию процента двоесвязности [5], вытекающему из резонанса соответствующих структур и, следовательно, это понятие является несостоятельным. Критика теории резонанса получила подробное освещение в работах оветских авторов [6].

Структурное обозначение связи CC в бензольном ядре

(• · · · · · C :::::: ● · · · · · C :::::: •),

написанное в табл. 1, выражает качественную особенность данной связи. Из этого обозначения видно следующее. Оба атома углерода имеют валентность четыре. Один из атомов углерода участвует в образовании связи двумя валентными электронами, другой — одним валентным электроном. Черные кружочки означают, что эти три валентных электрона, участвующие в образовании данной связи, должны создавать симметричное электронное облако за счет их обобществления. Пунктирные линии указывают на принадлежность валентных электронов соответствующим атомам до образования связи.

В некоторых случаях, когда для данного вещества предлагается несколько спорных структурных формул, наше уравнение позволяет решить вопрос в пользу той или иной формулы. Так, например, известно, что для диазометана (CH_2N_2) возможны две формулы [7]:

Таблица 4

Связь $>C-Br$; $f_1+f_2=2$

Формула	Наименование вещества	Эксп. r_0, Å	Вычисл. r_0, Å
CH_2Br_2	Бромистый метилен	1,91	
CH_3Br	Бромистый метил	1,91	
$C_2H_2Br_2$	1,2-дибромэтилен	1,85	
C_2H_3Br	Бромистый винил	1,86	
C_2H_4BrCl	1-бром-2-хлорэтан	1,90	
$C_2H_4Br_2$	Бромистый этилен	1,91	
C_2H_5Br	Бромистый этил	1,91	1,89
$C_3H_6Br_2$	Пропиленбромид	1,92	
C_3H_7Br	Изопропилбромид	1,91	
C_4H_9Br	Трет.-бутилбромид	1,92	
C_6H_4Br	*п*-дибромбензол	1,88	
$C_8H_8Br_2$	4,5-дибром-*о*-ксилол	1,88	
$C_{10}H_{10}Br_2$	6,7-дибром-1,2,3,4-тетрагидронафталин	1,86	

Таблица 5

Связь $>C-J$; $f_1+f_2=2$

Формула	Наименование вещества	Эксп. r_0, Å	Вычисл. r_0, Å
$C_2H_2J_2$	1,2-дииодэтилен (цис)	2,03	
$C_2H_2J_2$	1,2-дииодэтилен (транс)	2,03	
C_2H_3J	Иодистый винил	2,03	
$C_6H_3J_3$	1,3,5-трииодбензол	2,05	2,01
$C_6H_4J_2$	*о*-дииодбензол	2,00	
$C_6H_4J_2$	*м*-дииодбензол	2,00	
$C_6H_4J_2$	*п*-дииодбензол	2,02	
$C_{12}H_8J_2O$	*п,п'*-дииоддифениловый эфир	2,00	

трехчленным кольцом

$$\mathrm{H_2C{<}\overset{N}{\underset{N}{\|}}} \qquad (1)$$

и линейная

$$\mathrm{H_2C=N\equiv N} \qquad (2)$$

Расчет межатомных расстояний для связей CN и NN по нашему уравнению показывает, что линейная формула (2) является наиболее правдоподобной.

В самом деле, экспериментально установлено, что в молекуле диазометана межатомное расстояние для связи CN равно 1,34 Å и для связи NN

Таблица 6

Связь	$f_1 + f_2$	Формула	Наименование вещества	Э. сп. r_0, Å	Вычисл. r_0, Å
C—N<	2	CH_3N_3 C_2H_6ClN $C_2H_6N_2$ C_3H_9N $C_6H_{12}N_4$ $C_{12}H_{10}N_2$ $C_{12}H_{10}N_2$	Метилазид Хлордиметиламин Азометан Триметиламин Гексаметилентетрамин Азобензол (цис) Азобензол (транс)	1,47 1,47 1,47 1,47 1,47 1,46 1,43	1,47
C—N=	2	C_3H_9NO	Окись триметиламина	1,54	1,55
C≡N	6	CBrN CClN CHN C_2H_3N	Бромциан Хлорциан Цианистый водород Метилцианид	1,13 1,13 1,15 1,16	1,12
>C—S—	2	C_2H_6S $C_2H_6S_2$ C_4H_4S	Диметилсульфид Диметилдисульфид Тиофен	1,82 1,78 1,74	1,70
>C=S	4	COS CS_2	Сероокись углерода Сероуглерод	1,56 1,54	1,42
>N—H	2		Амины	1,01	0,95
>N=O	4	CN_4O_8 CH_3NO_2 CH_3NO_2 CH_3NO_3 $C_6H_3N_3O_6$	Тетранитрометан Метилнитрит Нитрометан Метилнитрат 1,3,5-тринитробензол	1,22 1,22 1,21 1,26 1,23	1,22
>N—O—	2	CH_3NO_2 CH_5NO	Метилнитрит Метилгидроксиламин	1,37 1,37	1,36
>C—B<	2	C_3H_9B	Триметилбор	1,56	1,55
>C—As<	2	C_3H_9As	Триметилмышьяк	1,98	1,93
>C—In<	2	C_3H_9In	Триметилиндий	2,16	2,08
>C—Ge<	2	$C_4H_{12}Ge$	Тетраметилгерманий	1,98	1,97
>C—Sn<	2	$C_4H_{12}Sn$	Тетраметилолово	2,18	2,08
>C—As≪	2	$C_{24}H_{20}AsJ$	Иодидтетрафенил мышьяка	1,95	1,97

равно 1,13 Å. Вычисление расстояний данных связей по структурн[ой] формуле (2) приводит к величинам, хорошо совпадающим с экспе[ри]ментальными, а именно для $>C=N \equiv 1{,}31$ Å и для $=N\equiv N$ 1,12 [Å]. Вычисление же расстояний этих связей по структурной формуле (1) д[ает] для $>C<\ -N=$ 1,47 Å и для $-N=N-$ 1,17 Å. В пользу стр[ук]турной формулы (2) можно привести также исследования Берша и Бр[о]вея [8], которые электронографическим исследованием показали, [что] в парах диазометана оба атома азота и углерод находятся на од[ной] прямой.

Следовательно, указание Уэланда [4], что в диазометане факты сог[ла]суются с предположением о резонансе между структурами:

$$H_2C=\overset{+}{N}=\overset{..}{\underset{}{N}}: \qquad \text{и} \qquad H_2\overset{..}{C}-\overset{+}{N}\equiv N:$$

неубедительно.

Точно так же неправильно объясняет Уэланд [4] неодинаковую дли[ну] двух связей азот — азот в метилазиде резонансом следующих структ[ур]:

$$CH_3-\ddot{N}=\overset{+}{N}=\overset{..}{N}: \qquad CH_3-\underset{..}{\overset{..}{N}}-\overset{+}{N}\equiv N \qquad CH_3-\overset{+}{N}\equiv\overset{+}{N}-\underset{..}{N}$$

Таблица 7

Длины связей в метилазиде

Связь	Эксп. r_e, Å	Вычисл. r_e, Å
$>C-N=$	1,47	1,47
$-N=N\equiv$ (1) (2)	1,24	1,24
$=N\equiv N$ (2) (3)	1,10	1,12

На основании расчета межатомн[ых] расстояний для двух связей NN [в] метилазиде (табл. 7), мы пришли [к] выводу, что для вещества элемента[р]ного состава CH_3N_3 возможна од[на] структурная формула:

$$\underset{}{CH_3}-\underset{(1)}{N}=\underset{(2)}{N}\equiv\underset{(3)}{N}.$$

Удлинение связи азот — углеро[д] в окиси триметиламина $(CH_3)_3N$[O] до 1,54 Å, как видно из данны[х] табл. 6, связано также с изменение[м] валентного состояния азота.

Вследствие наличия пятивалентного азота межатомное расстояни[е] ординарной связи $>C-\ N=$, как и межатомное расстояние ординарно[й] связи $>C-B<$ (в триметилборе), равно расстоянию ординарной связ[и] $>C-C<$ (см. табл. 1 и 6). Этот факт хорошо согласуется с нашим[и] представлениями о природе связи между атомами в молекулах органи[-] ческих соединений. Равноценность этих трех связей, в которых участвую[т] совершенно различные по своей природе элементы C, B и N, объясняетс[я] наличием одинакового электронного облака ($f_1+f_2=2$) и значения F дл[я] четырехвалентного углерода, трехвалентного бора и пятивалентного азота.

То обстоятельство, что движение валентных электронов атомов, непо[-] средственно связанных в данной связи, рассматривалось нами в зависимост[и] от электронного состояния их остовов, отраженного в нашем уравнени[и] в функциях F_1 и F_2, позволило получить уравнение, которое правильн[о] учитывает основные факты, определяющие межатомные расстояния в моле[-] кулах органических соединений. Наше уравнение позволяет не тольк[о] удовлетворительно описать экспериментально найденные факты, но и вы[-]

лить еще неизмеренные межатомные расстояния для разнообразных зей.

К сожалению, большинство химиков природу отдельных связей между мами в молекулах органических соединений изучает главным образом зависимости только от валентных электронов, полностью игнорируя іяние энергетического состояния электронов остовов атомов. Естественно, , пренебрегая последним, нельзя объяснить закономерностей в межмных расстояниях.

В настоящей работе мы не обращали внимание на известные отклония от правила постоянства длины связи. Так, например, известно, ординарная связь СС, находящаяся по соседству с тройной связью л с двумя двойными связями, значительно укорачивается. Аналогичное клонение от постоянства наблюдается также и у других типов связей. і факты теория резонанса, которая спекулятивно использует межатомное стояние в качестве критерия резонанса, неправильно объясняет измением кратности связи [9, 4]*.

Мы склонны думать, что отклонение от правила постоянства длины язи связано с асимметрией электронных облаков в соседних связях, е. это отклонение находится в определенной зависимости от значения отности валентных электронов $(f_1 + f_2)$ соседних связей.

В дальнейшем при изучении влияния этого фактора, обусловленного ергетическим состоянием электронного облака соседних связей, могут іть количественно учтены также отклонения от правила постоянства ины связи.

Выводы

1. Беря за основу представление о том, что химическая связь между седними атомами в молекулах органических соединений находится функциональной зависимости от энергетического состояния локализованного электронного облака, образованного за счет обобществления іределенного числа валентных электронов, мы связали определенной атематической закономерностью длину связи между двумя данными омами с их электронными состояниями.

2. Полученное уравнение позволило рассчитать межатомные расстояния большого числа связей с точностью, весьма близкой к точности пытных определений.

Вычисление межатомных расстояний разнообразных связей производилось при одинаковом численном значении константы $c = 0,56$ Å, оторое довольно близко к радиусу нормальной, одноквантовой орбиты атоме водорода $a_0 = 0,54$ Å.

3. Наше уравнение позволяет удовлетворительно описать ряд экспериментально найденных фактов и вычислить еще неизмеренные межатомные асстояния для разнообразных связей.

4. На примерах расчета длин связей СС в бензольном кольце, CN NN в диазометане, двух связей NN в метилазиде и др. показано, что оведение валентных электронов в образовании химической связи неободимо рассматривать безотносительно к понятию процента двоесвязноти, вытекающему из резонанса соответствующих структур; следовательно, то понятие является несостоятельным

Москва Поступила 29. VI. 1950

* Примечание при корректуре. В этом отношении представляет интерес работа В. М. Татевского [10], который для объяснения экспериментальных закономерностей в области геометрических характеристик молекул углеводородов дал классификацию типов связей СС на основе кратности связи и различий типов валентного состояния каждого из двух атомов углерода, участвующего в образовании связи (пространственное тетраэдрическое расположение, плоское расположение по направлениям, составляющим углы в 120°, и линейное расположение под углом в 180°).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, Современное значение теории химического строения. Новые идеи в химии, Сборник, № 6, 1914. См. также Ю. А. Жданов. Усп. химии 18, 472, 1949.
2. В. В. Марковников, Докторская диссертация (Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях). 1869. См. также А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии. Госиздат, 37, 1931.
3. Э. С. Саркисов, ДАН СССР, 60, 371, 1948; Журн. физ. хим., 24, 487, 1950.
4. Д. Уэланд. Теория резонанса и ее применение в органической химии. ГИИЛ, 1948; М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, I, 42, 1949.
5. L. Pauling, L. O. Brockway, J. Y. Beach, Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 2705, 1935; 59, 1223, 1937.
6. Г. В. Челинцев, Очерки по теории органической химии. Госхимиздат, 1949; Н. Д. Соколов, Усп. химии, 18, 697, 1949; В. М. Татевский, Журн. физ. хим., 24, 597, 1950; Д. Н. Курсанов и соавторы., Усп. химии, 19, 52?, 1950.
7. Curtius, J. prakt. Chem., 39, 107, 1889; J. Thiele, Ber., 44, 2522, 1911; B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart, 1938; Сборник. Новые методы препаративной органической химии, ГИИЛ, 91, 1950.
8. H. Boersch, Monatsh., 65, 331, 1935; L. O. Brockway, Rev. Mod. Phys., 8, 231, 1936.
9. Л. Паулинг, Природа химической связи. Госхимиздат, 1947; Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекулы. Госхимиздат, 1946.
10. В. М. Татевский, Вестник Моск. университета, № 10, 53, 1940; ДАН СССР, 74, 287, 1950.

ДИСКУССИЯ

К ТЕОРИИ ПОЛИМОРФИЗМА

М. И. Мохнаткин

3 статье [1] Н. Н. Сирота. «К теории полиморфизма», автор пытается доказать, «в пределах дебаевской теории теплоемкости для трехмерного изотропного случая зможно объяснить явление полиморфизма с точки зрения термодинамических юшений», что «у одного и того же вещества не могут существовать две или олько равновесных аллотропических модификаций, если каждая из них обладает аковой функциональной зависимостью теплоемкости от температуры, отличаю-ся лишь по величине характеристической температуры», что «явление полимор-ма возможно лишь в том случае, если при переходе от одной температурной фикации к другой происходит изменение характера функциональной зависимо- теплоемкости от температуры», что, в свою очередь, является следствием енения анизотропии междуатомного силового поля и . . . мерности распростра-ия упругих волн в кристаллической решетке» и т. д., и т. п.

Эти интересные выводы автора, однако, не вытекают из существа рассмотренных юпросов и в этом отношении являются необоснованными, что легко видеть из еизложенного.

Рассматривая энантиоморфные (обратимые) превращения при постоянном нормаль- давлении с термодинамической точки зрения, Сирота принял, что температура ки пересечения кривых свободной энергии двух модификаций является темпера-ой их фазового перехода. Написав выражение для свободной энергии низкотем-атурной α-модификации в форме:

$$F_\alpha = -E_\alpha + \int\limits_0^T C_{v\alpha}\, dT - T\int\limits_0^T \frac{C_{v\alpha}}{T}\, dT,$$

$E_\alpha = -U_\alpha$ — энергия при абсолютном нуле, автор приходит к выводу, что, если пературный ход теплоемкости обеих модификаций (α и β) одинаков, пересечения ивых свободной энергии не может быть, т. е. в пределах дебаевской теории лоемкости невозможно объяснить явление полиморфизма.

В самом деле, если $C_{v\alpha} = D_3\left(\frac{T}{\theta_\alpha}\right)$; $C_{v\beta} = D_3\left(\frac{T}{\theta_\beta}\right)$, то наличие точки пере-ения при $\theta_\alpha < \theta_\beta$ возможно лишь в случае, когда $|E_\alpha| > |E_\beta|$, чего не может ть. В действительности условию $|E_\alpha| > |E_\beta|$ отвечает условие $\theta_\alpha > \theta_\beta$, т. е. боль-му значению энергии решетки и, следовательно, большему значению энергии ждуатомной связи отвечает бо́льшая характеристическая температура, и кривые бодной энергии в их температурном ходе пересекаться не могут.

Указанное противоречие со всеми выводами легко разрешается, если данный овый переход характеризовать пересечением кривых термодинамического потен-ала, а не свободной энергии, как это совершенно незаконно принял Н. Н. Сирота, к как известно, что энантиморфные превращения сопровождаются довольно значи-ьным изменением объема системы (например, у серы).

В таком случае для температурного хода термодинамического потенциала можно писать

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -\int\limits_0^T \frac{C_p}{T}\, dT.$$

Принимая во внимание, что $C_p = C_v + T\frac{V_0^2}{V}\frac{\alpha^2}{\varkappa}$ (где α — коэффициент объемного р... ширения, $\varkappa$ — коэффициент (кубического) сжатия, v — объем) имеем:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -\int_0^T \frac{C_v\,dT}{T} - \int_0^T \frac{V_0^2\alpha^2}{V\varkappa}\,dT$$

или

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \int_0^T \frac{V_0^2\alpha^2}{V\varkappa}\,dT.$$

Для пересечения кривых термодинамического потенциала при условии, ... $E_\alpha > E_\beta$ достаточно, чтобы $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p^\alpha > \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p^\beta$.

Это не противоречит условию $\theta_\alpha > \theta_\beta$, так как неравенство $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V^\alpha < \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V^\beta$ ... этом сохраняется, если

$$\left|\int_0^T \frac{V_0^2\alpha^2}{V\varkappa}\,dT\right|_\alpha > \left|\int_0^T \frac{V_0^2\alpha^2}{V\varkappa}\,dT\right|_\beta$$

или приближенно $\left|\frac{\alpha^2}{\varkappa}\right|_\alpha > \left|\frac{\alpha^2}{\varkappa}\right|_\beta$, т. е. достаточно, чтобы коэффициенты расши... ния и сжатия у обеих модификаций были различны, что вполне возможно при различных физических свойствах.

Таким образом, вопрос о несовместимости дебаевской теории теплоемкости с яв... нием полиморфизма пока не имеет достаточных оснований и не вытекает из р... смотренного круга явлений *.

Саратов

Поступила
3. I. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Сирота, ДАН, 59, № 6, 1948.
2. Н. Н. Сирота, ДАН, 74, № 6, 1950.
3. Н. Н. Сирота, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 19, 1949.

* За время подготовки письма к печати Н. Н. Сирота внес в свою работу нек... торые исправления, а именно: при $E_\alpha > E_\beta$; $\theta_\alpha > \theta_\beta$ вместо $\theta_\alpha < \theta_\beta$, как это бы... в рассматриваемой работе [2,3].

Это исправление еще больше усугубляет ошибку, так как при условии $E_\alpha > E$... и $\theta_\alpha > \theta_\beta$ пересечения кривых свободных энергий F_α и F_β вообще не может быть...

Таким образом предмет исследования — полиморфное превращение благодар... этому «исправлению» совершенно выпадает из исследования Сирота, что еще р... свидетельствует о неправильности данного метода исследования».

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПРИНЦИП РАВНОВЕРОЯТНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Ф. К. Горский

В Журнале физической химии, т. 23, вып. 3, 1949, стр. 315 опубликована ра- С. В. Авакяна и Н. Ф. Лашко «О природе эвтектических сплавов». В работе ся формулировка условий, необходимых и достаточных для физической харак- стики эвтектик: принцип однородности, принцип контактности и принцип равно- ятности. Принцип равновероятности первичного возникновения зародышей дком эвтектическом сплаве для всех фаз, его составляющих, играет особо важную . Ограниченность возможного числа фаз в эвтектических сплавах (отсутствие рных эвтектик), как показано авторами, не противореча первым двум прин- м, вытекает только из третьего (физического) принципа равновероятности. В ра- содержится утверждение, что: «Впервые этот принцип для случая бинарной эвтек- был сформулирован Н. Ф. Лашко [1] и Бочваром [2]». С этим утверждением я не могу ласиться. Цитированная работа Н. Ф. Лашко в дах Харьковского университета датируется г. Однако в конце 1935 и начале 1936 г. во время ной командировки в Сибирский физико-техни- ий институт мной выполнена эксперименталь- работа, опубликованная в 1936 г. в Трудах ебского педагогического института имени С. М. ова, Витебск, 1936 г., «Механизм кристаллиза- эвтектик». В этой работе исследованы темпе- рные зависимости образования кристаллических одышей в двух эвтектиках: 1) ортонитрофенола $_5NO_3$, молекулярный вес $M = 139$, температура вления $T_s = 318°$, по абсолютной шкале темпе- ур с α-нафтиламином $C_{10}H_7NH_2$, $M = 143$, $= 323°$. Эвтектический состав 47 молекулярных α-нафтиламина, температура плавления эвтекти- $T_s = 287°$ и 2) нафталин $C_{10}H_8$, $M = 128$, $= 353°$ с α-нафтиламином. Эвтектический состав 29 молекулярных % нафталина, температура авления эвтектики $T_s = 300{,}5°$.

По результатам опытов были построены кривые оятности образования центров кристаллизации — в функции температуры, для чистых компонен- и сплавов с различным процентным содержа- ем. Данные для первой эвтектики изображены рис. 1, из которого видно, что самое смещенное торону низких температур положение занимает ивая эвтектического состава. Как уменьшение, к и увеличение содержания одного из компонен- в против эвтектического состава дают смещение ивой в область более высоких температур. Таким разом, известные диаграммы состояния (рис. 2) ляются иным способом изображения соотношений рис. 1 для вероятности кристал- зации сплавов различного состава.

Рис. 1 ■ — *о*-нитрофенол ▲ — *о*-нитрофенол 75%, ○ — α-нафтиламин; ▼ — *о*-нитрофенол 25%, ● — *о*-нитрофенол 50%.

В выводах названной работы, которые позволю процитировать полностью, прин- ип равновероятности сформулирован совершенно отчетливо:

«Для объяснения результатов опыта, приводящих, как следствие, к обычной диа- амме состояния, надо исходить из рассмотрения элементарного акта процесса кри- аллизации. Когда речь идет об одном компоненте, образовавшийся субцентр

начинает расти благодаря прилипанию ударяющихся в него молекул. Если в сплав с небольшой примесью второго компонента, в нем будут образовываться центры первого компонента, так и второго. Образовавшийся субцентр расти мо за счет молекул первого компонента, но число их стало меньше, молекулы же вто компонента (не входящие в решетку первого, условие образования эвтектики), ряясь о субцентр, разрушают его. Поэтому усто вым центр может стать при понижении температ тем большем, чем больше число посторонних ато Вероятность образования центров второго компоне в этом интервале концентраций значительно мен чем у первого. Большое же число молекул пер компонента, удары которых разрушают образовавш ся центр, обусловливает отсутствие центров этого к понента. Те же соотношения имеют место, если итт чистого второго компонента, увеличивая содержа первого.

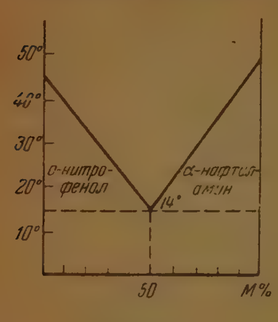


Рис. 2

Из такого представления о ханизме кристаллизации вытека определение эвтектического става как такого, при котором од наково вероятно возникновен центров или первого, или второ компонента (их взаимное меша щее при кристаллизации действ одинаково). Опыты показывают, что не всегда сплав эвтектическ состава кристаллизуется в характерном для эвтектики мелкодисперсном виде. Мел дисперсное строение, считающееся характерным признаком эвтектики, должно б названо эвтектической структурой в отличие от эвтектического состава. Выяснени условий возникновения эвтектической структуры занимается А. А Бочвар [3].

С точки зрения идей, развитых С. В. Авакяном и Н. Ф. Лашко, последнее утвер дение является подтверждением того, что эвтектика характеризуется одновременн выполнением всех трех принципов и выполнение одного принципа — равноверо ности образования кристаллических зародышей различных фаз еще недостато для образования эвтектики.

Академия наук БССР
Физико-технический институт
Минск

Поступила
19.V.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Лашко. Тр. Харьковского университета, 1940.
2. А. А. Бочвар. Кинетика кристаллизации эвтектических сплавов, 1935.
3. А. А. Бочвар. Металлург, № 10, 1934.

ПО ПОВОДУ ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ Ф. К. ГОРСКОГО

С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко

Рассматривая кристаллизацию эвтектик в 1948 г., мы исходили в частности, и условия равновероятности возникновения зародышей первичных фаз, сформулирован ного по разным поводам, Н. Ф. Лашко в 1940 г. (Записки Харьковского университет и А. А. Бочваром и О. С. Жадаевой в 1945 г. (Сборник «Структура и литье сплав цветных металлов»).

Благодаря любезному содействию Ф. К. Горского нам стало известно (посл опубликования нашей статьи), что такое же условие было ранее, в 1936 г., сформу лировано им в «Записках Витебского пединститута». Отдавая должное Ф. К. Горскому отметим, что его формулировка о равновероятности возникновения фаз эвтектики н вытекает из приведенных в статье экспериментальных данных. В указанной стать Ф. К. Горского показано только, что в двойной эвтектической переохлажденной жид кости скорость образования центров кристаллизации — наименьшая по сравнени со скоростью кристаллизации других смесей той же системы. При этом не было от мечено, образуется ли зародыш первичной фазы, или эвтектики. Эти данные, в из вестной мере, дополняют исследования А. А. Бочвара, показавшего, что скорост роста первичных фаз в эвтектике — наименьшая, чем в других смесях той же системы.

Москва

Поступила
9.I.1951

БИБЛИОГРАФИЯ

О КНИГЕ З. Г. ПИНСКЕРА «ДИФФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ»

В связи с рецензиями Н. А. Шишакова на книгу З. Г. Пинскера «Диффракция ктронов», напечатанными в журналах «Советская книга» за 1950 г., вып. 3 и «Жур- физической химии» за 1950 г., вып. VIII, считаем необходимым заявить ниже- дующее.

В результате широкого обсуждения, проведенного в Институте кристаллографии СССР 1 ноября 1950 г., в котором участвовали компетентные научные работники, а сформулирована следующая точка зрения на эту книгу.

Книга З. Г. Пинскера отвечает современному состоянию науки в области диф- кции электронов и, излагая теорию и методику, а также практические применения ктронографии, с достаточной полнотой отражает наши отечественные работы. ор, в основном, уделяет внимание широким возможностям электронографии как висимого метода исследования кристаллической структуры, вплоть до определе- координат атомов. Это направление, развиваемое в Институте кристаллографии СССР, дало результаты как в области физики диффракции электронов, определе- положения легких атомов и структур важных глинистых минералов, так и в во- сах, связанных с решением ряда технологических задач.

Автор не обошел ни одного сколько-нибудь существенного раздела теории и прак- ки электронографии.

К числу недостатков книги были отнесены: малый объем главы о диффракции молекул, отсутствие детального критического разбора данных о молекулярных уктурах и некоторые технические недочеты.

Что касается рецензии Н. А. Шишакова, то неправильная, вредная установка автора ограничить электронографию вопросами анализа поверхностных структур позволила ему дать рациональный разбор книги и объективную ее оценку. Рецен- и Н. А. Шишакова дезориентируют советского читателя и не выполняют своей овой задачи — дать критику, способствующую дальнейшему развитию нашей со- ской науки.

В целом книгу З. Г. Пинскера можно рекомендовать широкому кругу научных научно-технических работников и студентов старших курсов, работающих или циализирующихся в области металлофизики, физики твердого тела и кристалло- афии, физико-химии, структуры неорганических и органических веществ различ- х смежных вопросов.

Іоступила
2. II. 1951

Чл.-корр. АН СССР *А. В. Шубников*
Академик *Д. С. Белянкин*
Профессор-доктор *Г. Г. Леммлейн*
Чл.-корр. АН *Н. В. Белов*
Доцент *М. М. Уманский*
Профессор-доктор *Г. С. Жданов*

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ

И. Н. Годнева и А. С. Свердлина

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИХЛОРБЕНЗОЛОВ»

Журнал физической химии **24**, № 6, 1950

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
671	Табл. 2, столбец 3-й, строка 2-я св.	C=Cl=1,71 Å	C—Cl=1,71 Å
673	Табл. 4, столбец 3-й, 11-я строка св.	$R_x : I'_2 = 70{,}4$	$R_x : I'_x = 70,$
673	Табл. 5, столбец 3-й, строка 3-я сн.	$2(A_2 + B_1)$	$2(A_2 + B_2)$
675	Табл. 7, столбец 7, строка 1-я св.	$20a$, $7b$	$20b$, $7a$
675	Табл. 7, столбец 5, строка 3-я сн.	$18b$	$17b$
676	Таблица 8, столбец 11, строка 4-я сн. » » » 3-я сн.	S (инфракрасн.) —	— S (инфракрасн

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

Н. И. Кобозева

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О СТАТЬЕ Д. В. СОКОЛЬСКОГО И К. И. СТЕНДЕ «К ВОПРОСУ О РОЛИ НОСИТЕЛЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ»

Журнал физической химии **25**, № 3, 1951

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
377	6 снизу	$\lg \frac{a}{\alpha^{n} - 1} = \lg a_0 - \frac{p}{2{,}3}$	$\lg \frac{a}{\alpha^{n} - 1} = \lg a_0 - \frac{p\alpha}{2{,}3}$

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

Т-03059 Подписано к печати 19. V 1951 г. Печ. л. 10,96+ 1 вклейка
Уч.-изд. л. 11,7 Форм. бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 4. Зак. 1029. Тираж 3400 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.